

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Направление подготовки: *Химия*

Образовательная программа: *Химия*

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Силиконовые (co)полимеры и композиционные материалы на их основе

Студент 2 курса

Дерябин Константин Валерьевич

Уровень/ступень образования:

магистратура

Научный руководитель:

проф., д.х.н., доц.

Исламова Регина Маратовна

Санкт-Петербург

2017 год

Содержание

Содержание	2
Перечень условных обозначений.....	5
Введение	7
1. Обзор литературы.....	9
1.1 Полисилоксаны и силиконовые сополимеры.....	9
1.1.1 Полисилоксаны	9
1.1.2 Органические сополимеры с полисилоксанами	10
1.1.3 Способы получения силиконовых сополимеров	11
1.1.3.А Синтез <i>блок-</i> и <i>графт</i> -сополимеров	11
1.1.3.В Синтез сополимеров посредством сополимеризации и поликонденсации.....	13
1.1.3.С Синтез сополимеров посредством химической модификации полиметилгидросилоксана	14
1.2 Ферроценилсодержащие олиго- и полисилоксаны.....	15
1.2.1 Способы получения ферроценилсодержащих (поли)силоксанов.....	17
1.2.1.А Синтез ферроценилсодержащих сополимеров путём сополимеризации.....	17
1.2.1.В Синтез ферроценилсодержащих сополимеров путём поликонденсации.....	20
1.2.1.С Каталитическое гидросилирование как метод получения ферроценилсодержащих олиго- и полисилоксанов	21
1.2.1.Д Окислительное сочетание как метод получения ферроценилсодержащих олиго- и полисилоксанов	23
1.2.1.Е Гидротиилирование как метод получения ферроценилсодержащих олиго- и полисилоксанов	24
1.3 Способы получения силиконовых вулканизатов.....	26
1.3.1 Вулканизация полисилоксанов каталитическим гидросилированием.....	28

1.3.2 Перекисная вулканизация полисилоксанов	31
1.3.2.A Влияние концентраций винильных групп и пероксида.....	33
1.3.2.B Механизмы перекисной вулканизации полисилоксанов	35
1.3.2.C Типы пероксидов, применяемые в перекисной вулканизации	37
1.3.2.D Органические пероксиды, применяемые в перекисной вулканизации	38
1.3.2.E Кремнийорганические пероксиды, применяемые в перекисной вулканизации	44
1.3.2.F Влияние добавления силиконовых гидридов.....	49
1.4 Свойства ферроценилсодержащих полисилоксанов	50
1.5 Заключение к литературному обзору	51
2. Экспериментальная часть	54
2.1 Химические реагенты	54
2.2 Получение ферроценилсодержащих полисилоксанов	55
2.2.1 Синтез 1-ферроценилэтанола	55
2.2.2 Синтез винилферроцена.....	55
2.2.3 Синтез α,ω -триметилсилокси(полиметилгидросилоксан- <i>co</i> -полиметил(2- ферроценилэтил)силоксан (ФГС)	56
2.2.4 Синтез α,ω -триметилсилокси(полиметилгидросилоксан- <i>co</i> -полиметил(2-(1'- азинил-ферроценил)пропил)силоксанов	57
2.3 Вулканизация полисилоксанов	58
2.3.1 Методика проведения вулканизации по реакции гидросилирования	58
2.3.2 Методика проведения перекисной вулканизации	59
2.4 Методы исследования образцов	60
3. Обсуждение результатов	61
3.1 Синтез ферроценилсодержащих полисилоксанов	61

3.2 Вулканизация ферроценилсодержащих полисилоксанов по каталитическому гидросилированию	66
3.3 Перекисная вулканизация полисилоксанов	67
3.4 Механические характеристики силиконовых вулканизатов	75
3.5 Механические характеристики ферроценилсодержащих силиконовых вулканизатов	81
3.6 Термические характеристики силиконовых вулканизатов	83
Основные результаты и выводы	87
Благодарности	89
Список цитированной литературы	90

Перечень условных обозначений

В данной работе применяются следующие обозначения и сокращения:

AIBN – азобисизобутиронитрил;

ATRP – Atom transfer radical polymerization (радикальная полимеризация с переносом атома);

Ср – цикlopентадиенил;

Fc – ферроценил;

Ph – фенил;

Py – 2-пиридил;

ДБП – дибензоилпероксид;

ДТБП – ди-*трет*-бутилпероксид;

КП1 – 17,17-диметил-7,8,15,16,18,19-гексаокса-17-силадиспиро[5.2.5⁹.5⁶]нона-декан;

КП2 – 17,17-диэтил-7,8,15,16,18,19-гексаокса-17-силадиспиро[5.2.5⁹.5⁶]нона-декан;

КП3 – 17-метил-17-пропил-7,8,15,16,18,19-гексаокса-17-силадиспиро[5.2.5⁹.5⁶]-нонадекан;

КП4 – 17,17-дифенил-7,8,15,16,18,19-гексаокса-17-силадиспиро[5.2.5⁹.5⁶]нона-декан;

мас.% – массовая доля;

мин – минута;

ОГС – полиметилгидросилоксан, α,ω -ди(триметилсилокси)полиметилгидро-силоксан;

ПДМС – полидиметилсилоксан;

ПДМС-а – α,ω -ди(триметилсилокси)полидиметилсилоксан;

ПДМС-б – α,ω -ди(тривинилсилокси)полидиметилсилоксан;

ПДМС-с – α,ω -ди(тривинилсилокси)полидиметилсилоксан низкой вязкости;

ПММС – поли[(3-меркаптопропил)метилсилоксан];

ТБПБ – *трет*-бутилпербензоат;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ФГС – α,ω -триметилсилокси(полиметилгидросилоксан-*со*-полиметил(2-ферроценилэтил)силоксан);

τ – час;

σ – напряжение при сжатии;

σ_{\max} – прочность на разрыв;

ε_{\max} – максимальное удлинение;

Δl – остаточное удлинение.

Введение

Кремнийорганические синтетические полимеры – полисилоксаны – являются одними из наиболее гибких полимеров, отличающихся высокой термо- и морозостойкостью, устойчивостью к ультрафиолетовому излучению, озону, а также биоинертностью, высокой газопроницаемостью и электроизоляционными свойствами. Полисилоксаны незаменимы в авиа- и судостроении, электротехнике, машиностроении, биомедицине и пищевой промышленности. Материалы на их основе широко используются в качестве гидрофобных покрытий, термо- и электроизоляторов, модификаторов поверхности, разделительных мембран, протезов, имплантатов и для изготовления кухонных принадлежностей.

Однако наряду с достоинствами известные на сегодняшний день полисилоксаны имеют и недостатки – это низкая механическая прочность и плохая адгезия к металлам, что затрудняет их использование в качестве защитных покрытий металлических поверхностей. Также силиконовые материалы способны адсорбировать нежелательные загрязнители, сильно набухают в бензине, ароматических растворителях и хлорированных углеводородах и нестойки к гидролизу концентрированными растворами щелочей.

Актуальным является получение новых полисилоксанов, содержащих металлоорганические звенья, с целью создания материалов с необычными и потенциально полезными свойствами. Поскольку полисилоксан сам по себе является электроизолятором, а полиметаллоцены – проводящими редокс-полимерами, то сополимер полисилоксана с металлоценом может обладать полупроводниковыми и антистатическими свойствами, при этом сохраняя ценные характеристики полисилоксана, тем самым расширяя области применения таких сополимеров.

Исследования последних лет показали, что среди металлосодержащих полимеров ферроценильные кремнийорганические полимеры проявляют окислительно-восстановительную и каталитическую активность, магнитные и оптические свойства, а также хорошую термостабильность.

Ферроцен является уникальным металлоорганическим соединением с точки зрения его структуры, химической и термической стабильности и возможностью непосредственного использования в различных органических реакциях. Известно, что ферроценилсодержащие силоксановые олигомеры обладают редокс-свойствами и пред-

ставляют интерес для их применения в химической модификации электродов, электрохимических датчиков и материалов для рассеивания заряда, которые обеспечивают защиту в отношении ионизирующего излучения, а также материалов для создания жидких кристаллов и нелинейных оптических систем, если в макромолекуле у ферроценовых фрагментов имеются хиральные заместители. Физико-химическая инертность, биосовместимость и высокая газопроницаемость полисилоксанов в сочетании со значительной липофильностью и противоопухолевой активностью ферроценовых соединений делают ферроценилсодержащие силоксаны привлекательными и для биомедицины.

Однако основной проблемой в этом направлении является разработка методов синтеза ферроценилсодержащих полисилоксанов, поскольку сополимеризация виниловых мономеров разной природы, а именно винилметаллоценов с другими виниловыми мономерами часто затруднена. В случае же с каталитическими реакциями возможно образование побочных продуктов, а также отравление катализатора.

В связи с этим остро стоит вопрос разработки методик получения ферроценилсодержащих силиконовых эластомеров с полезными свойствами, основываясь на использовании принципиально новых сшивающих агентов и производных ферроцена.

Поэтому целью настоящей работы является разработка методов и подходов к получению ферроценилсодержащих полисилоксанов и создание на их основе полимерных материалов с улучшенными физико-химическими характеристиками.

1. Обзор литературы

1.1 Полисилоксаны и силиконовые сополимеры

1.1.1 Полисилоксаны

Полимеры, в которых атомы кремния связаны через атомы кислорода ($-\text{Si}-\text{O}-$), и каждый атом кремния содержит одну или несколько органических групп ($-\text{R}_2\text{SiO}-$), как показано на рис. 1.1, называются «силиконовыми» полимерами или **полисилоксанами**. [1,2]

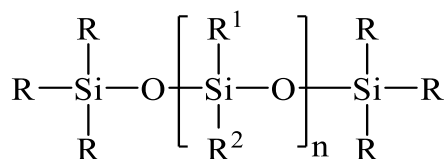


Рисунок 1.1. Общая формула полисилоксанов. Заместители R, R¹ и R² могут быть одинаковыми или разными (метил-, этил-, винил-, фенил- и др.).

Они характеризуются чрезвычайно низкой температурой стеклования ($-130\text{ }^{\circ}\text{C}$) и равновесной температурой плавления, слабыми межмолекулярными взаимодействиями и высокой цепной подвижностью. [1]

Полисилоксаны, в частности, полидиметилсилоксаны (ПДМС), классифицируют в соответствии с их вязкостью и природой функциональных групп (см. рис. 1.2). Функциональные группы (винильные, гидроксильные и гидридные) могут выступать в роли потенциальных точек сшивания и находиться не только на концах полимерной цепи, но и в основной цепи. [1–3]

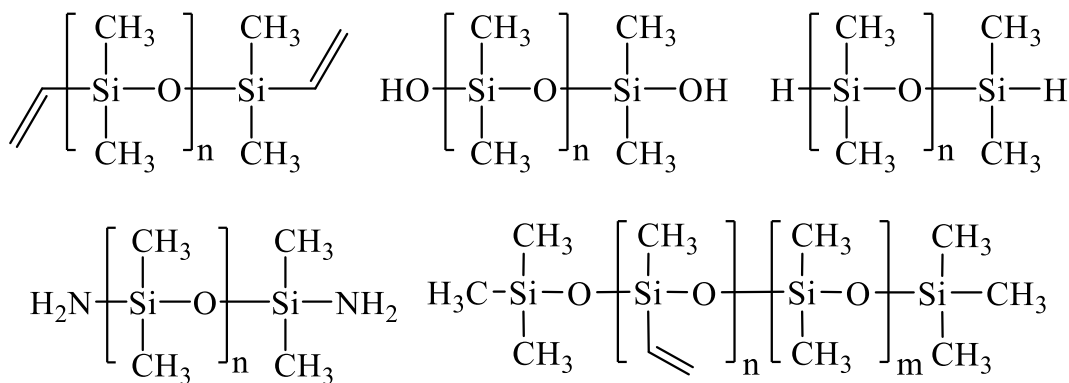


Рисунок 1.2. Основные типы ПДМС.

Полисилоксаны могут содержать и др. силоксигруппы (см. рис. 1.3) в цепи и использоваться для придания полимерам определенных свойств. Введение в молекулярную цепь полисилоксана фрагментов различного химического строения позволяет значительно улучшить свойства получаемых полимеров. [1,2] Например, введение фенильных заместителей в полисилоксановую цепь повышает стойкость полимеров по отношению к метилсиликоновым жидкостям, а также их огнестойкость. Улучшение свойств при низких температурах достигается и в результате частичного разветвления метилсилоксановой цепи. [4]

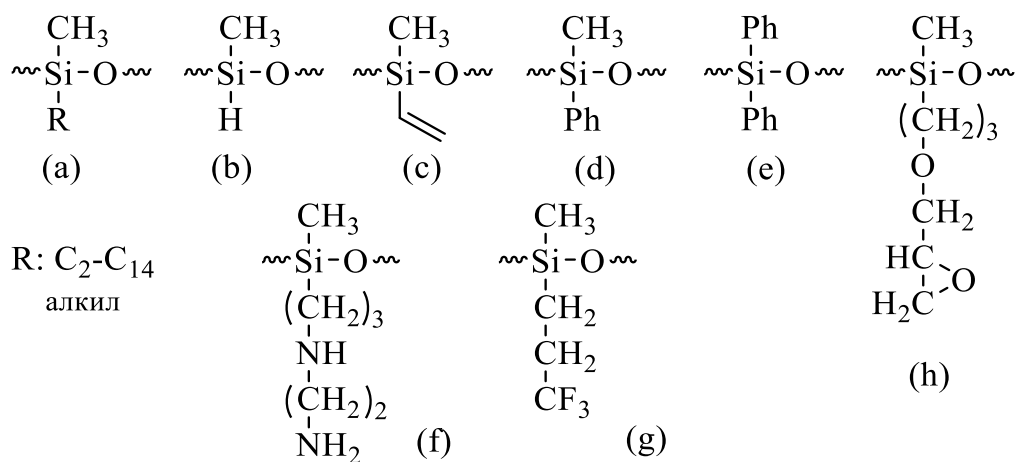


Рисунок 1.3. Силовксигруппы [3].

1.1.2 Органические сополимеры с полисилоксанами

Полисилоксаны и органические полимеры могут быть химически связаны, давая *блок-* и *графт-*сополимеры. Известны различные сополимеры полисилоксанов с полистиролом, полиуретаном, полибутадиеном, полимочевинной, полиэфирами, полиамидами, полиимидами, полилактамами, поликарбонатами, поликапролактоном, поли(2-алкилоксазолинами), полиглутаматами, полилактидами и др. (см. рис. 1.4) [3]

Силиконовые сополимеры, которые сочетают уникальные свойства полидиметилсилоксана такие, как превосходная низкотемпературная гибкость, высокая газопроницаемость, низкая поверхностная энергия и биосовместимость с механической прочностью органических блоков, предлагают широкий диапазон возможных применений:

- поверхностно-активные вещества в составе пеноматериалов и средств личной гигиены [3];

- возможность их длительного использования в качестве искусственных кровеносных сосудов, катетеров или других имплантатов (силикон-уретановые сополимеры [5],
- защитные покрытия без возможности обрастания или размыва [6];
- добавки для модификации поверхности в полимерных смесях для обеспечения улучшенной технологичности, водоотталкиваемости и пониженного трения [7–9].
- газоразделительные мембраны [10,11].

Силиконовые *графт*-сополимеры могут использоваться для получения силиконовых материалов с улучшенными механическими характеристиками и иметь различные применения. [1]

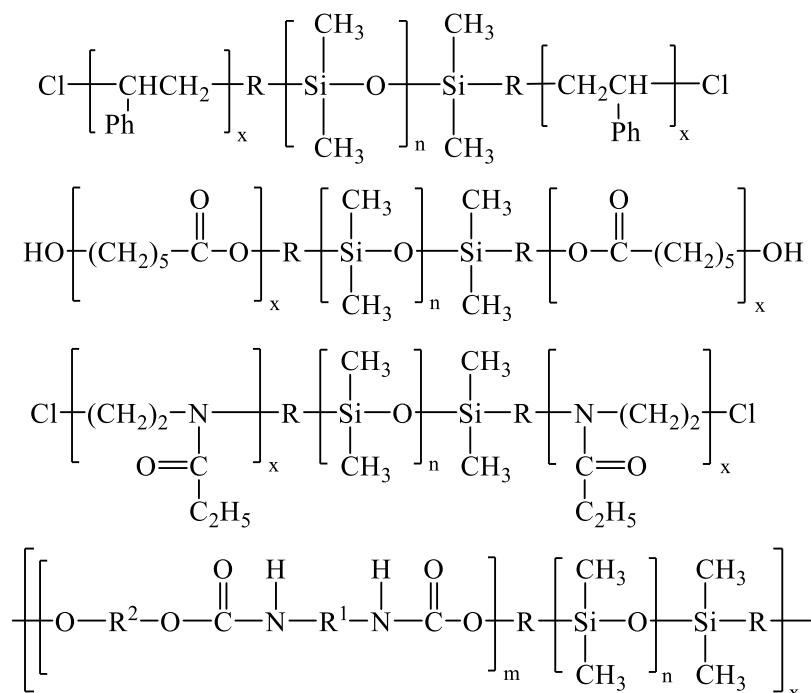


Рисунок 1.4. Некоторые силиконовые сополимеры [3].

1.1.3 Способы получения силиконовых сополимеров

1.1.3.А Синтез блок- и *графт*-сополимеров

Блок-сополимеры с полисилоксанами получают либо из полисилоксанов с α, ω -концевыми реакционноспособными группами, либо из циклосилоксанов посредством живой анионной полимеризации (в т.ч. с раскрытием цикла у циклосилоксанов), псевдоживой и контролируемой радикальной полимеризации, а также поликонденсации с

другими мономерами. Эти способы позволяют получить материалы, в которых прослеживается влияние силиконового олигомера, структуры органического сегмента и молекулярной массы на морфологию и поверхностные и объемные свойства получаемых силиконовых сополимеров и сеток. [1,3]

Графт-сополимеры могут быть получены методами: «прививки через» (полимеризацией макромономеров), прививки на» (реакцией присоединения полимерных цепей к функциональным группам, распределённым любым образом вдоль основной цепи) или «прививки от» (полимеризацией на макроинициаторе – полимере с множеством активных центров). [12] (см. рис. 1.5).

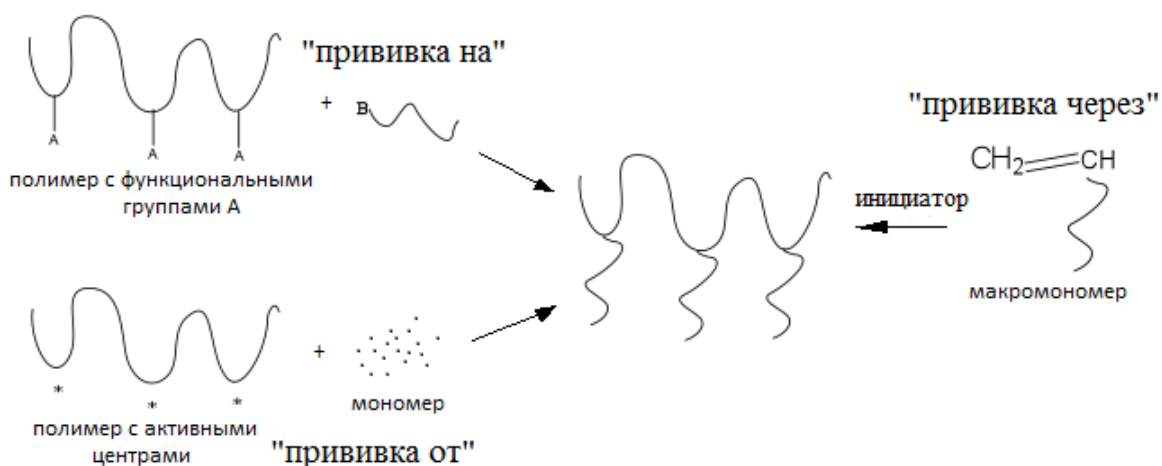


Рисунок 1.5. Способы получения различных графт-сополимеров.

Привитые сополимеры синтезируют методом «прививка от» радикальная сополимеризацией полисилоксанов с различными виниловыми мономерами (например, стиролом, акрилатами или винилацетатом). На полисилоксаны с реакционноспособными функциональными группами на полисилоксановой цепи, такими как меркаптопропил и винильные группы, также могут быть привиты боковые звенья методами «прививка на» и «прививка через». [1]

Таким образом, здесь выделяют **две стратегии** [13] синтеза силиконовых сополимеров. Первая стратегия предусматривает непосредственное введение органических фрагментов в основную полимерную цепь путём сополимеризации мономеров, либо поликонденсацией бифункциональных мономеров. А вторая стратегия заключается в модификации полисилоксана присоединением органических функциональных групп в качестве боковых заместителей полисилоксановой цепи.

1.1.3.В Синтез сополимеров посредством сополимеризации и поликонденсации

Стратегия непосредственного введения органических блоков в основную полимерную цепь может выполняться посредством сополимеризации мономеров и поликонденсации бифункциональных мономеров.

Сополимеризация мономеров – живая анионная полимеризация и контролируемая радикальная полимеризация (ATRP) – является предпочтительными для получения *диблок-* и *триблок-*силиконовых сополимеров из многофункциональных силоксановых олигомеров (см. рис. 1.6). [3]

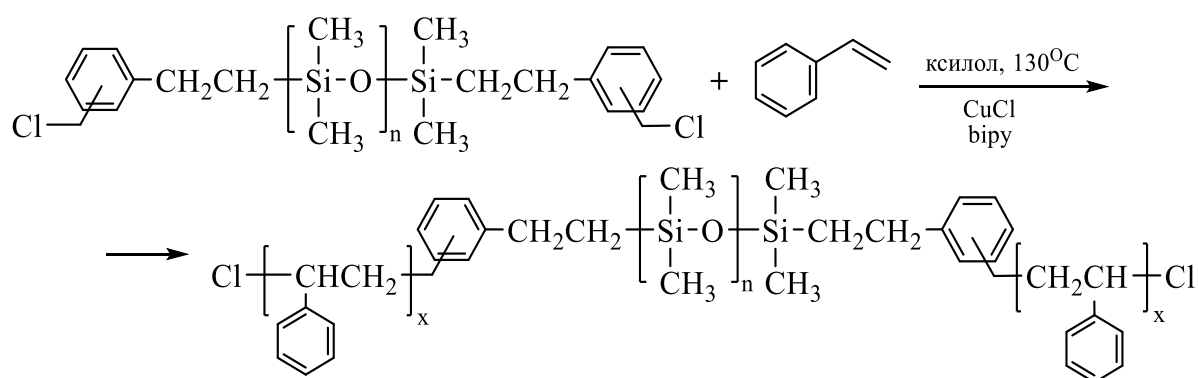
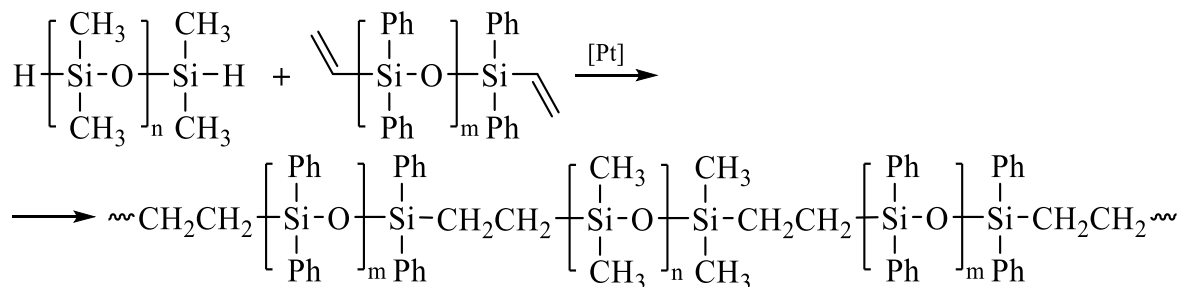


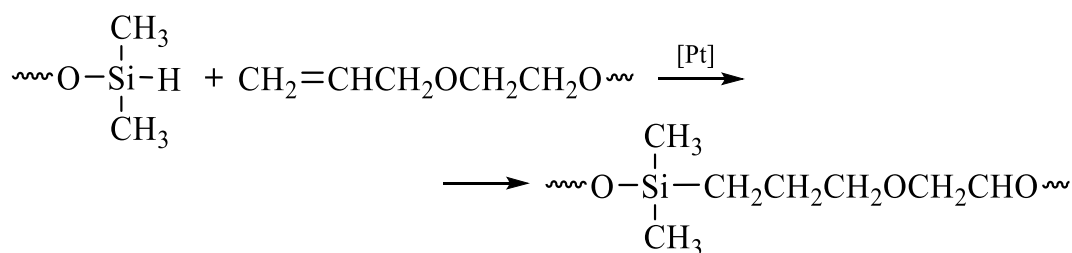
Рисунок 1.6. Получение *диблок-*сополимера со стиролом по реакции ATRP [3].

Поликонденсация бифункциональных мономеров используется для получения сегментированных или многоблочных сополимеров. Для этого обычно проводят [3] реакцию каталитического гидросилирования олигомеров, содержащих ненасыщенные концевые группы (см. рис. 1.7, 1.8). Реакция каталитического гидросилирования представляет собой присоединение кремнийорганического гидрида Si-H к ненасыщенной связи C=C в присутствии комплексов переходных металлов VIII группы.



[Pt] - катализатор на основе комплекса платины.

Рисунок 1.7. Получение силиконового сополимера каталитическим гидросилированием [3].

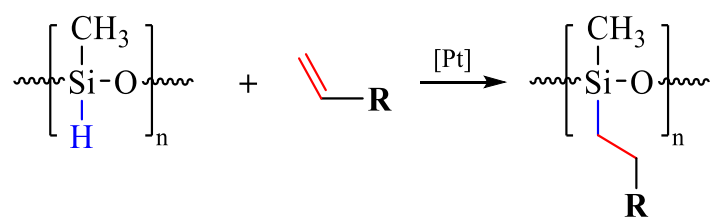


[Pt] - катализатор на основе комплекса платины.

Рисунок 1.8. Получение силиконовых сополимеров с полиэфиром. [Pt] – катализатор на основе комплекса платины [1].

1.1.3.С Синтез сополимеров посредством химической модификации полиметилгидросилоксана

Синтез сополимеров посредством химической модификации полисилоксана относится ко второму типу стратегий получения силиконовых сополимеров. Здесь в основном используется реакция каталитического гидросилирования (присоединение силиконовых гидридов Si-H к ненасыщенным связям под действием катализаторов), которая хорошо зарекомендовала себя при синтезе силиконовых сополимеров. В качестве полисилоксана берут [13–15] полиметилгидросилоксан. К нему могут быть присоединены различные винильные соединения (см. рис. 1.9) при использовании активных катализаторов на основе комплексов металлов платиновой группы (Pt, Ru) [13–15], активирующих процесс гидросилирования.



R: Alk, Ph, Ar, полиядерные арены, гетероциклы

[Pt] - катализатор на основе комплекса платины.

Рисунок 1.9. Химическая модификация полиметилгидросилоксана каталитическим гидросилированием [13–15].

Таким образом, синтез силиконовых *блок*- и *графт*-сополимеров предусматривает две стратегии: непосредственное введение органических фрагментов в основную

полимерную цепь и модификация боковых заместителей полисилоксановой цепи. Востребованность данных способов получения сополимеров обуславливается, в основном, их дешевизной и широким применением в различных областях. Поэтому получение различных сополимеров полисилоксанов актуально и значимо.

1.2 Ферроценилсодержащие олиго- и полисилоксаны

Активное использование силиконовых полимеров обусловила постоянный рост интереса к модификации их свойств путем включения в полимерную цепь различных фрагментов. Химическое введение металлоценов в полимерные структуры на основе силоксана для получения материалов с новыми свойствами с учетом уникальности полисилоксана является предметом повышенного научного интереса. Известно [16–22], что полисилоксаны и различные металлоцены, включая ферроцены, цирконоцены и др., могут быть химически связаны в сополимеры. Ферроцен, как представитель металлоценов, наиболее предпочтителен ввиду своей более низкой стоимости, более высокой химической и термической стабильности по сравнению с другими металлоорганическими соединениями. Ферроценилсодержащие поли- и олигосилоксаны (см. рис. 1.10) обладают редокс-свойствами вследствие возможности реакций окисления-восстановления ферроценильных фрагментов (см. рис. 1.11). В свою очередь, ферроценилсодержащие макромолекулы представляют интерес для их применения в химической модификации электродов, электрохимических датчиков, биосенсорах, молекулярной электронике и материалов для рассеивания заряда, которые обеспечивают защиту в отношении ионизирующего излучения. Ферроценилсодержащие олиго- и полисилоксаны известны своим применением для создания жидких кристаллов с целью их применения в нелинейных оптических системах, если в макромолекулах у ферроценовых фрагментов имеются хиральные заместители. Эта же особенность позволяет использовать данные соединения для асимметрического катализа.

Известно [19], что в линейных поликристаллических линейных полимерах ферроценовый фрагмент может быть либо в основной цепи (ферроценосодержащие полиамиды и сложные полиэфиры) [23] (см. рис. 1.10, d – g), что значительно улучшает термостабильность материала, либо в боковых заместителях (см. рис. 1.10, а – с, h). Такие ферроценовые фрагменты способствуют образованию мезофаз. Разнообразие жидкокристаллических полимеров обусловлено введением в структуру полимера различных силоксановых линкерных групп и использованием различных форм замещения в ферроценовом фрагменте. Особый интерес представляют полидиметилсилоксаны с плоскими хиральными ферроценовыми звеньями (см. рис. 1.10, h), которые нашли применение в жидких кристаллах.

1.2.1 Способы получения ферроценилсодержащих (поли)силоксанов

Ферроценилсодержащие олиго- и полисилоксаны можно получить аналогично остальным силиконовым сополимерам, т.е. согласно двум стратегиям синтеза сополимеров [13,24], описанным выше. Первый подход включает синтез металлоорганических соединений, которые содержат функциональные группы, способных к полимеризации. Второй подход заключается в формировании производных органических полимеров с боковыми органометаллическими группами согласно второй стратегии синтеза сополимеров.

1.2.1.А Синтез ферроценилсодержащих сополимеров путём сополимеризации

Методы сополимеризации ферроценовых мономеров с др. органическими мономерами бифункциональных ферроценов с бифункциональными олигосилоксанами предусматривает непосредственное введение органических фрагментов в основную полимерную цепь, а, значит, относится к первой стратегии синтеза силиконовых сополимеров [13,24].

Анализ литературы показал отсутствие примеров введения ферроцена в полисилоксан путём радикальной и ионной сополимеризации винилферроцена и силоксановых олигомеров с концевыми винильными группами. Но этот факт не исключает

возможности использования методов сополимеризации для получения ферроценилсодержащих полисилоксанов.

Сополимеризация металлоценовых мономеров с другими органическими винильными мономерами (живая анионная полимеризация и радикальная полимеризация) широко используется для получения широкого спектра металлоценовых сополимеров. В последнее время достигнуты значительные результаты в области синтеза металлоорганических мономеров (см. рис. 1.12) [24], которые используются для получения металлосодержащих полимеров.

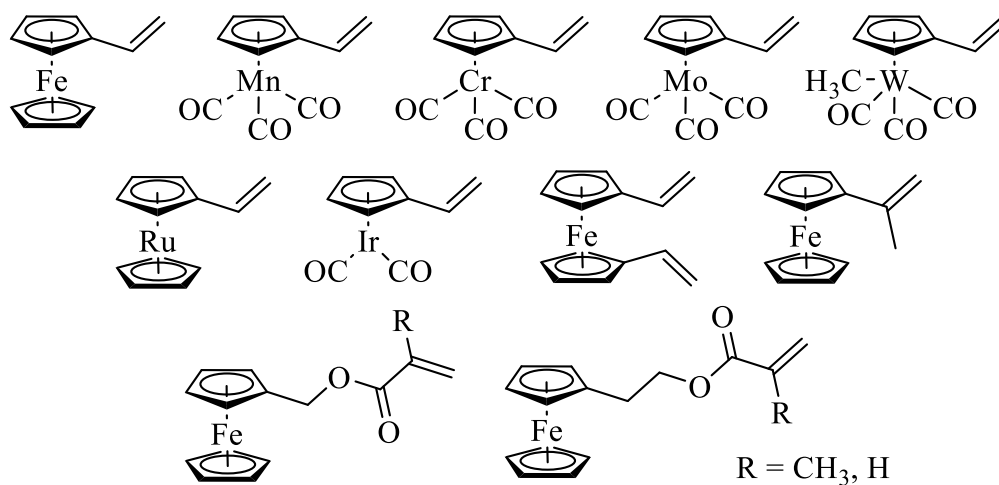


Рисунок 1.12. Металлоценовые мономеры [24].

Полимеризация виниловых ферроценов – это самый изученный способ получения полиферроценов и сополимеров на их основе. Известно [24], что винилферроцен способен полимеризоваться по радикальному, ионному и по ионно-координационному (Циглера-Натта) механизмам.

В **радикальной полимеризации** винилферроцена по двойной связи металлорганический заместитель сильно влияет на процесс ввиду своего большого объема и богатой электронной насыщенности [24]. Поскольку винилферроцен подвергается окислению при взаимодействии с пероксидными инициаторами, для радикальной полимеризации используют азоинициаторы такие, как азобисизобутиронитрил (AIBN). В отличие от большинства виниловых мономеров, молекулярная масса поливинилферроцена не возрастает с уменьшением концентрации инициатора. Это является следствием аномально высокой константой передачи цепи винилферроцена ($C_{\text{передачи}} = 8 \cdot 10^{-3}$ по

сравнению с $6 \cdot 10^{-5}$ для стирола при 60°C). Гомополимеризация винилферроцена соответствует реакции первого порядка [24].

Механизм радикальной полимеризации винилферроцена (см. рис. 1.13) [24] включает в себя перенос электрона от атома железа к растущей цепи, который даёт цвиттерион, далее происходит обрыв цепи.

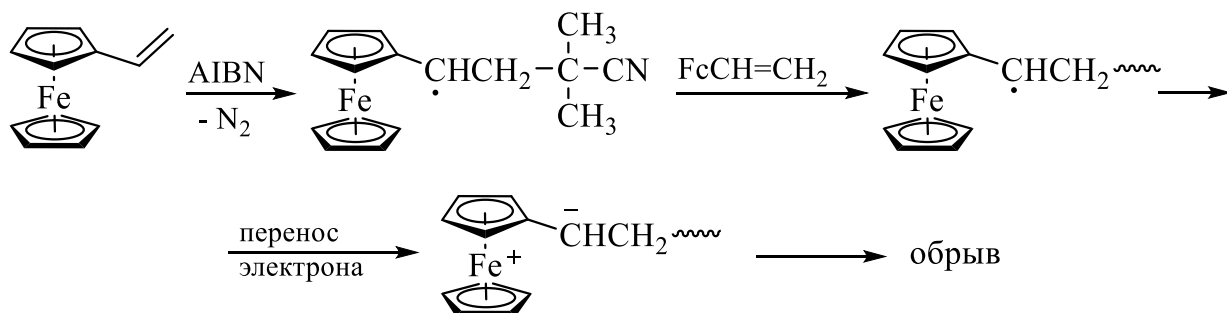


Рисунок 1.13. Механизм радикальной полимеризации винилферроцена [24].

Электронная насыщенность винилферроцена в качестве мономера была продемонстрирована в его радикальной сополимеризации с малеиновым ангидридом [25] в соотношении 1:1 и $r_1 \cdot r_2 = 0,003$. Также была проведена радикальная сополимеризация винилферроцена с классическими органическими мономерами такими, как стирол [26], N-винил-2-пирролидон [27], N-винилкарбазол [28], метилметакрилат и его производные [29,30], N-изопропилакриламид [31], а также акрилонитрил [32], были определены параметры Алфрея-Прайса Q^* и e^* , где величина e является полуэмпирической мерой электронной насыщенности винильной группы [24].

Полиметаллоцены можно получить и **живой анионной полимеризацией винилметаллоценов** [33] с применением литийорганических соединений в качестве инициаторов, причём здесь открываются возможности получения редокс-активных *блок-сополимеров* поливинилферроцена [34].

Поэтому винилферроцен и его производные следует рассматривать как перспективный мономер для сополимеризации с широким спектром органических мономеров и олигомеров, в т.ч. олигосилоксанов, с целью синтеза *блок-сополимеров* на основе полисилоксанов, используемым в настоящее время, для получения материалов с различной электропроводностью.

1.2.1.В Синтез ферроценилсодержащих сополимеров путём поликонденсации

Поликонденсация – химическая реакция между бифункциональными соединениями – позволяет вводить ферроцен в основную цепь полисилоксана. Поэтому она также относится к первой стратегии синтеза ферроценилсодержащих силиконовых сополимеров. В отличие от радикальной и ионной сополимеризации, здесь известно множество случаев **поликонденсации** производных ферроцена с силоксановыми олигомерами, имеющими химически активные концевые группы. Синтезированы и охарактеризованы полимерные структуры [20,23], содержащие ферроценовые звенья вдоль цепей, а именно, полисилиловые эфиры и полисилиловые амиды. Синтез полимерных продуктов проводили в растворах. В качестве исходных веществ использовались кремнийсодержащие диолы (дифенилсиландиол, 1,3-дигидрокситетраметилдисилоксан и др.), кремнийсодержащие диамины (1,3-диаминопропилтетраметилдисилоксан, α,ω -ди(3-аминопропил)олигодиметилсилоксан и др.) и 1,1'-дихлоркарбонилферроцен (см. рис. 1.14).

Как было отмечено авторами [20,23], поликонденсация бифункциональных ферроценов с бифункциональными олигосилоксанами обладает рядом недостатков, типичных для поликонденсации: возможность наличия побочных процессов (образование циклических структур) и избытка одного из бифункциональных мономеров. Полученные сополимеры являются нестойкими к гидролизу благодаря наличию амидных и сложноэфирных групп, что является их существенным недостатком. Кроме того, силиловые сложноэфирные группы в цепи являются ещё более лабильными в отношении гидролиза. [20]

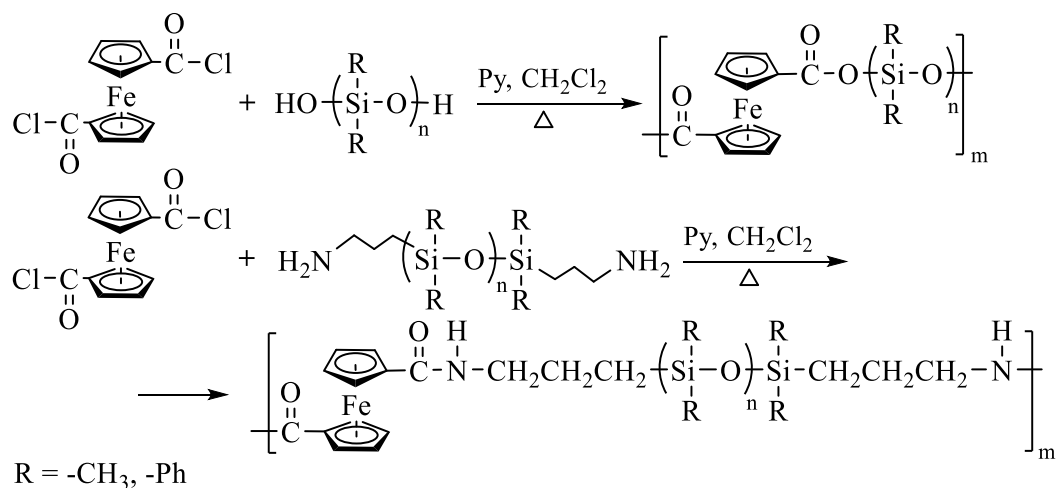


Рисунок 1.14. Синтез полисилоксанов с ферроценовыми фрагментами в основной цепи.

1.2.1.С Каталитическое гидросилирование как метод получения ферроценилсодержащих олиго- и полисилоксанов

Гидросилирование представляет собой важный хорошо зарекомендовавший себя способ образования связей Si-C в кремнийорганической химии. Реакции гидросилирования винилзамещенных металлоорганических мономеров представляют собой универсальный синтетический путь для получения новых металлоорганических полимеров [13,14,16,17] и относятся ко второй стратегии синтеза ферроценилсодержащих силиконовых соединений. В данном случае каталитическое гидросилирование заключается в модификации полисилоксана присоединением органических функциональных групп в качестве боковых заместителей полисилоксановой цепи.

Были получены различные ферроценилсодержащие олигосилоксаны из винилзамещенных ферроценов и функционализированных с помощью Si-H линейных олигосилоксанов [13,14,16] (см. рис. 1.15), циклосилоксанов [35] (см. рис. 1.16) и силсесквиоксанов [17] (см. рис. 1.17).

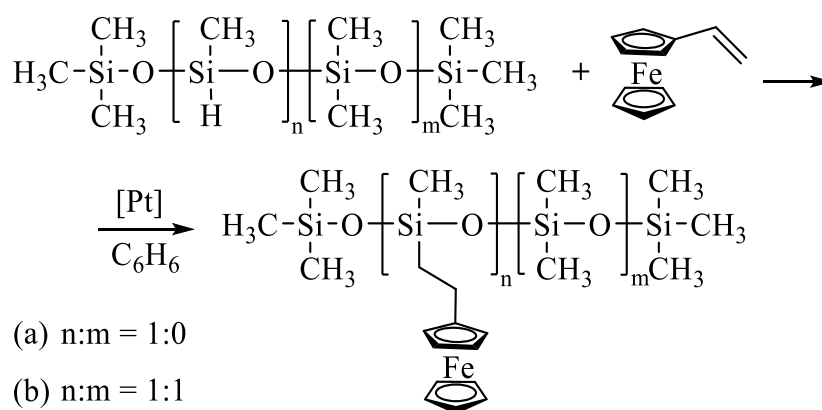


Рисунок 1.15. Синтез линейных ферроценилсодержащих олигосилоксанов [16].

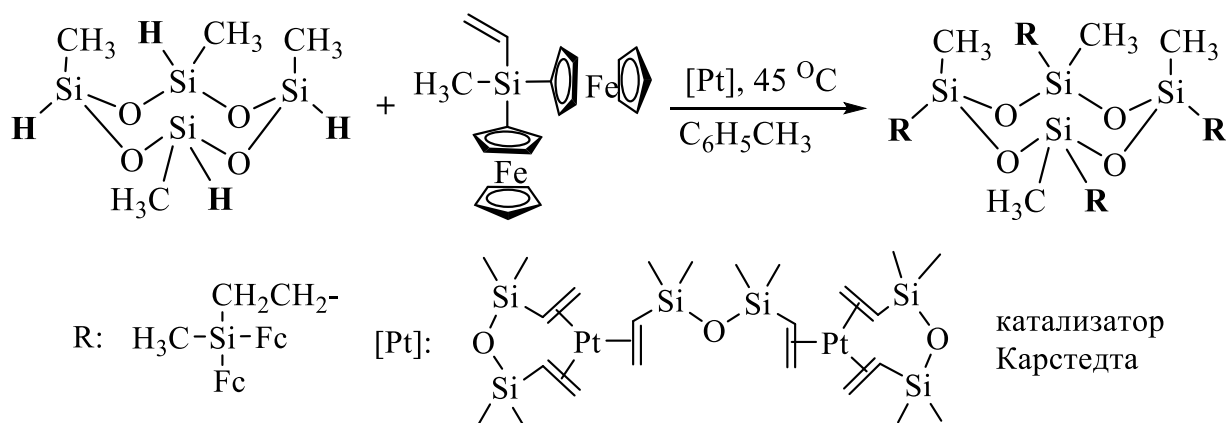


Рисунок 1.16. Синтез ферроценилсодержащего циклосилоксана [35].

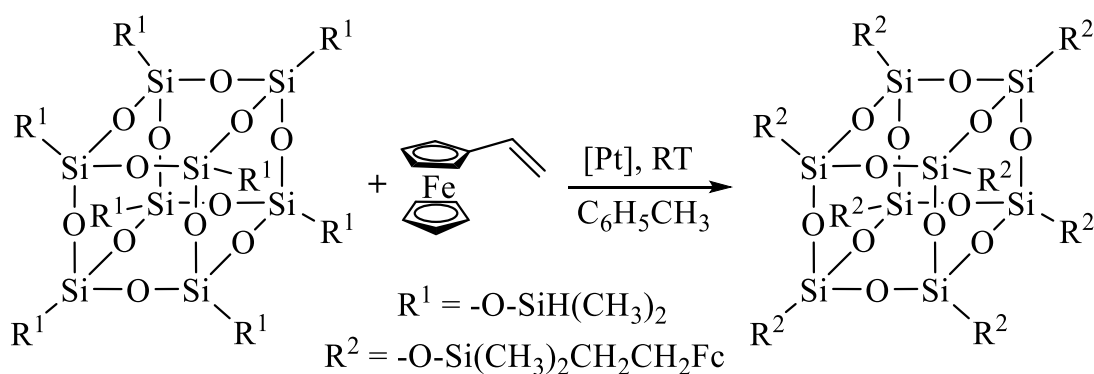


Рисунок 1.17. Синтез ферроценилсодержащих силсесквиоксанов ([Pt] – катализатор Карстедта) [17].

В качестве катализаторов реакций гидросилирования (см. рис. 1.15-1.17) использовались соединения на основе платины: катализатор Спайера H_2PtCl_6 [16], либо платиновые нанокластеры, полученные из $(cod)Pt(CH_3)_2$ (cod: циклоокта-1,5-диен) [13,14] и представляющие собой растворимые в реакционной среде наночастицы платины. Авторами других работ [17] упоминалось о том, что первоначальные попытки гидросилировать винилферроцены с применением катализатора Спайера оказались безуспешными, вследствие чего для получения ферроценилсодержащих продуктов лучше использовать наиболее эффективный катализатор Карстедта – *бис*(дивинилтетраметилсилоксан)платина (0) (см. рис. 1.16).

Моран, Касадо и Куадрато [17] предложили метод получения ферроценилсодержащих силиконовых сополимеров путём реакции каталитического гидросилирования между октакис(гидридметилсилокси)октасилсесквиоксаном $[H(CH_3)_2SiO]_8Si_8O_{12}$ и 1,1'-дивинилферроценом или 1,1'-дивинил(октаметил)ферро-ценом. Реакции проводились при 70-80 °С с использованием катализатора Карстедта.

Анализ ЯМР-спектров ферроценилсодержащих продуктов [13,14,17] показал наличие двух вариантов присоединения винилферроцена: α и β (см. рис. 1.18). Исходя из мольных соотношений изомерных групп, наиболее предпочтительным оказалось образование продуктов β -присоединения, т.е. против правила Марковникова.

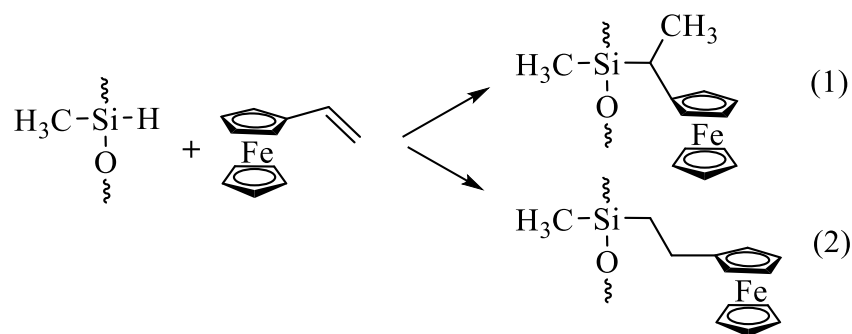


Рисунок 1.18. α -гидросилирование (1) и β -гидросилирование (2).

Ферроценилсодержащие олигосилоксаны могут быть получены и по реакции гидросилирования винил-содержащих олигосилоксанов ферроценилсиланами такими, как метил(диферроценил)силан [36]. Синтезированные продукты авторы статьи называли ферроценилсодержащими силиконовыми дендримерами [36] (см. рис 1.19):

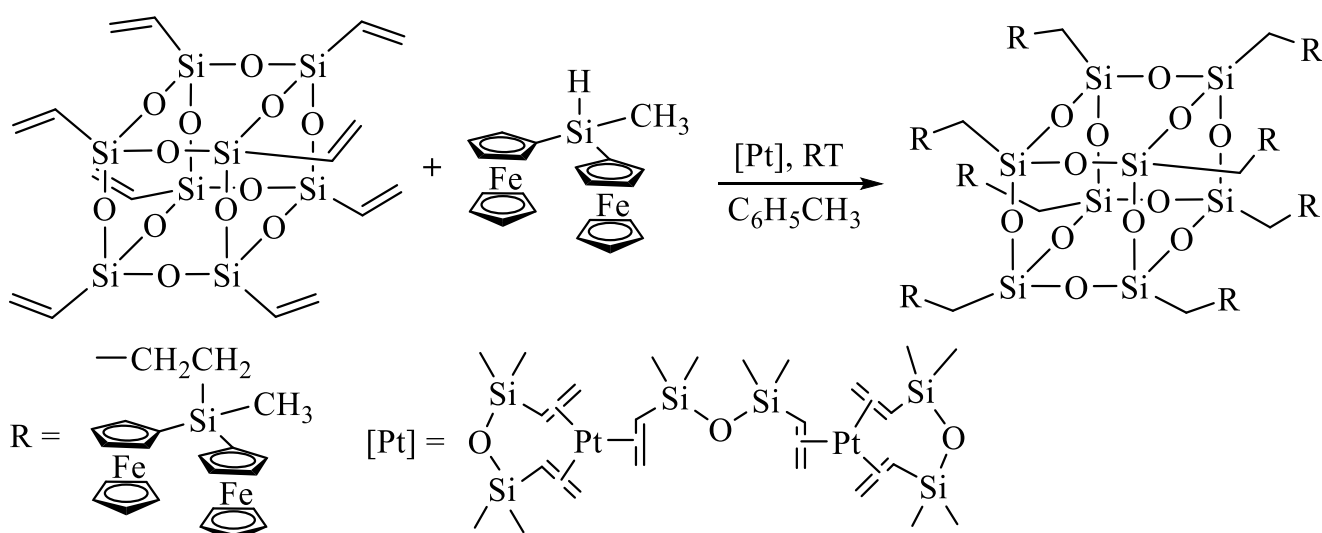


Рисунок 1.19. Синтез ферроценилсодержащего силиконового дендримера [36].

1.2.1.D Окислительное сочетание как метод получения ферроценилсодержащих олиго- и полисилоксанов

Кроме реакций каталитического гидросилирования для введения ферроцена как бокового заместителя в полисилоксан может применяться **окислительное кросс-сочетание**, которая является реакцией сочетания 1-ферроценилметанола и его производных с силиконовым гидридом Si-H с образованием новой связи Si-O с отщеплением молекулярного водорода, катализируемое комплексами металлов платиновой группы. Показано [37], что катализатор Уилкинсона **RhCl(PPh₃)₃** оказался наиболее эффективным

среди других катализаторов (Карстедта, Спайера, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и др.) в реакциях сочетания ряда мономерных, полимерных и циклических гидросилоксанов с ферроценилметанолом с точки зрения выхода и селективности. Реакции проводились при температурах 50-78 °С в разных растворителях (бензоле, толуоле, тетрагидрофуране и дихлорметане) (см. рис. 1.20).

Точный механизм данной реакции окислительного сочетания 1-ферроценилметанола и силиконового гидрида авторами не был упомянут и неизвестен.

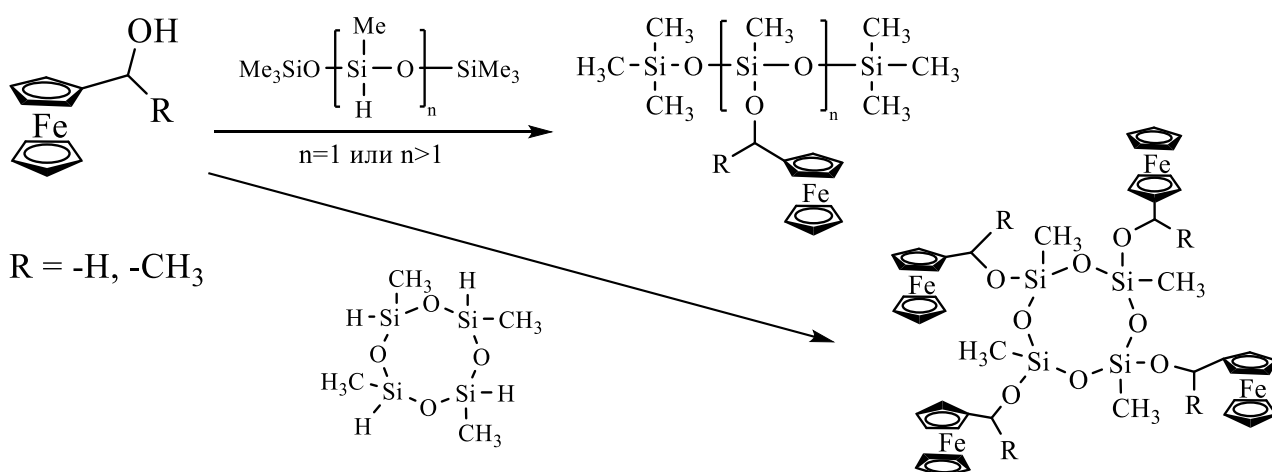


Рисунок 1.20. Получение ферроценилсодержащих силоксанов С-О-сочетанием, катализируемым $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [37].

1.2.1.Е Гидротиолирование как метод получения ферроценилсодержащих олиго- и полисилоксанов

Гидротиолирование – радикальное присоединение тиола RSH к двойной связи $\text{C}=\text{C}$ – также может быть способом введения ферроценов в полисилоксан согласно второй стратегии синтеза силиконовых сополимеров. Сначала необходимо модифицировать структуру полисилоксана, а именно включить в полимер реакционноспособные тиогруппы в качестве боковых заместителей полимерной цепи. Поэтому с целью получения ферроценилсодержащего продукта проводят реакцию гидротиолирования между винилферроценом и S-H-полифункциональным поли[(3-меркаптопропил)метилсилоксаном] (ПММС) (см. рис. 1.21). Реакции тиол-винилферроцен инициируется либо термически, в толуольном растворе с источником свободных радикалов – AIBN, либо облучением ультрафиолетовым светом в тетрагидрофуране в присутствии фотоинициатора 2,2-диметокси-2-фенилацетофенона. [18]



The chemical structure shows a cyclotrisiloxane core, which is a ring of three silicon atoms connected by oxygen atoms. Each silicon atom is also bonded to a methyl group (CH₃). The silicon atoms are further functionalized with ferrocene groups. Specifically, two of the silicon atoms are bonded to a ferrocene group via a propyl chain and a sulfur atom (S). The third silicon atom is bonded to a ferrocene group via a propyl chain and a sulfur atom (S). The ferrocene groups are represented as two parallel benzene rings with an iron (Fe) atom in between. The sulfur atoms are highlighted in red.

Рисунок 1.22. Циклические продукты гидротиирования винилферроцена [18].

Результаты гидротииолирования винилферроцена сильно зависят от тиоловой структуры полисилоксана и условий эксперимента.

Процесс гидротииолирования по механизму существенно отличается от катали-
тического гидросилирования и окислительного сочетания. Это радикальный процесс,
который можно объяснить в соответствии со следующим механизмом (см. рис. 1.23)
[18,38]:

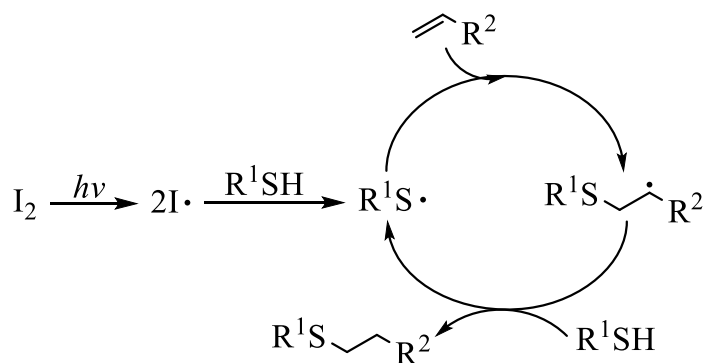


Рисунок 1.23. Механизм радикального гидротиилирования [38].

Таким образом, синтез ферроценилсодержащих силиконовых сополимеров предусматривает две стратегии: непосредственное введение органических фрагментов в основную полимерную цепь и модификация боковых заместителей полисилоксановой цепи. Для этого используют реакции поликонденсации бифункциональных ферроценов с бифункциональными олигосилоксанами, каталитического гидросилирования, окислительного сочетания и гидротиилирования. Это подтверждает рост научного интереса к поиску новых метода синтеза ферроценилсодержащих полисилоксанов с целью получения соединений электропроводящих или электроактивных органических полимеров с новыми уникальными свойствами. Поэтому получение различных ферроценилсодержащих силиконовых сополимеров полисилоксанов актуально и значимо.

1.3 Способы получения силиконовых вулканизатов

Вулканизация (отверждение) полисилоксанов превращает невулканизованные линейные полисилоксаны в силиконовые каучуки или эластомеры трёхмерной структуры. Вулканизацию проводят с целью получения сшитых силиконовых материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, т.е. способными оставаться эластичным и прочными в широком диапазоне температур. [1] Существует несколько типов **реакций вулканизации полисилоксанов**, с помощью которых можно получить обширный спектр сшитых силиконовых резин:

1. Вулканизация каталитическим гидросилированием – вулканизация полисилоксанов путем гидросилилирования – присоединения кремнегидридной группы к винильной в присутствии катализаторов – соединений платиновой группы (см. рис. 1.24) [39–41].



Рисунок 1.24. Общая схема реакции каталитического гидросилирования.

2. Радикальная (перекисная) вулканизация – основана на взаимодействии боковых винильных или метильных групп силоксановой цепи с химическими или физическими источниками радикалов. [40] Чтобы осуществить перекисную вулканизацию, прежде всего необходимо генерировать свободные радикалы. Различные органические пероксиды могут служить в качестве источников свободных радикалов для инициирования реакции (см. рис. 1.25).

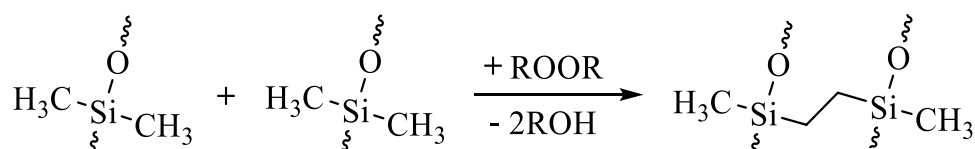


Рисунок 1.25. Общая схема реакции радикальной вулканизации ПДМС.

3. Конденсационная вулканизация – основана на реакции гидроксильных групп, находящихся на концах силоксановых цепей, с многофункциональными сшивающими агентами. Реакцию во многих случаях проводят под действием атмосферной влаги при комнатной температуре (см. рис. 1.26). [1,40]

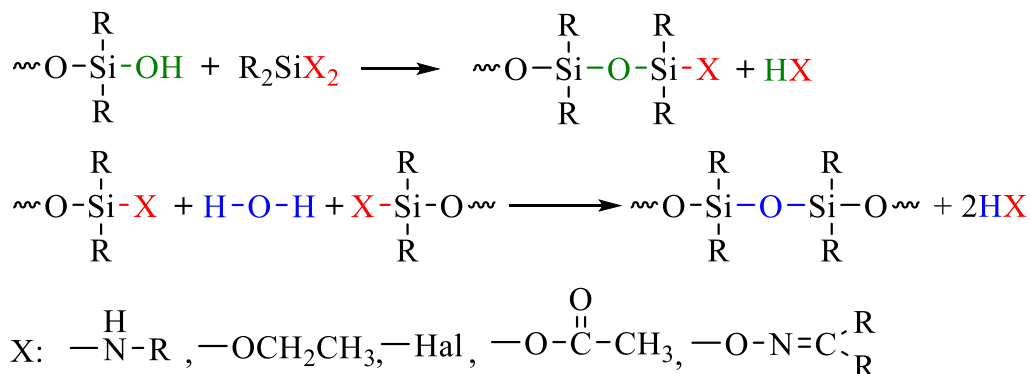


Рисунок 1.26. Схема реакции конденсационной вулканизации полисилоксанов под действием атмосферной влаги.

Главным недостатком такого процесса является выделение токсичных побочных продуктов (кислот, спиртов, аминов и т.д.).

3. Серная вулканизация полисилоксанов, содержащих большее количество (2—5%) боковых винильных групп, которые реагируют с *серой* в присутствии ускорителей. Получающиеся в этом случае вулканизаты отличаются низкой термостойкостью, поэтому этот способ не нашёл широкого применения [40,42].

1.3.1 Вулканизация полисилоксанов каталитическим гидросилированием

Вулканизация полисилоксанов каталитическим гидросилированием – вулканизация полисилоксанов путем гидросилилирования – присоединения кремнегидридной группы к винильной в присутствии катализаторов-соединений платиновой группы – соли или комплексы Pt, Ru, Rh, Ir, Fe, Co, Ni и некоторых других переходных металлов [39–41,43–48] (см. рис. 1.27). В качестве полисилоксанов используются ПДМС с винильными группами, которые могут находиться как на концах цепи, так и в основной цепи (см. рис. 1.28). А в качестве сшивающих агентов в каталитическом гидросилировании используются линейные и циклические олигосилоксаны, а также низкомолекулярные полисилоксаны, содержащие кремнийгидридные группы (см. рис. 1.29). Поэтому это единственный известный способ вулканизации полимера полимером [39–41,43–48].

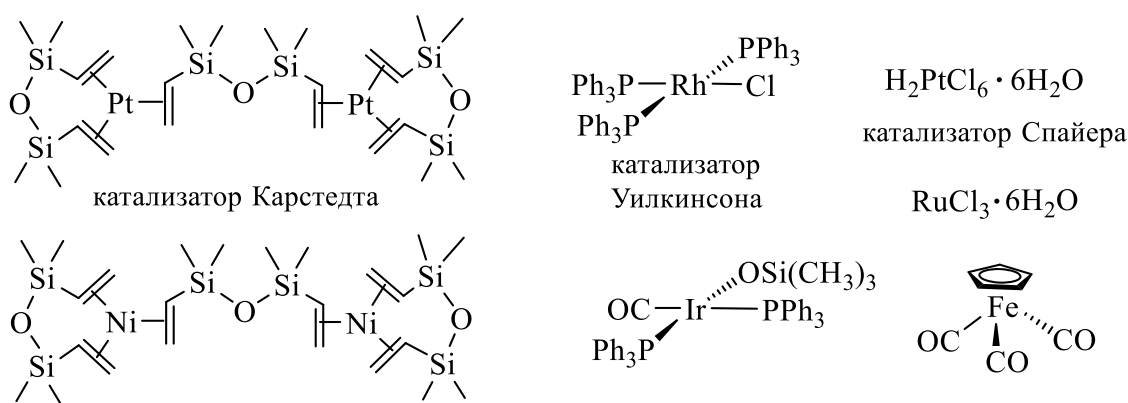


Рисунок 1.27. Некоторые катализаторы для вулканизации полисилоксанов каталитическим гидросилированием [39–41,43–46].

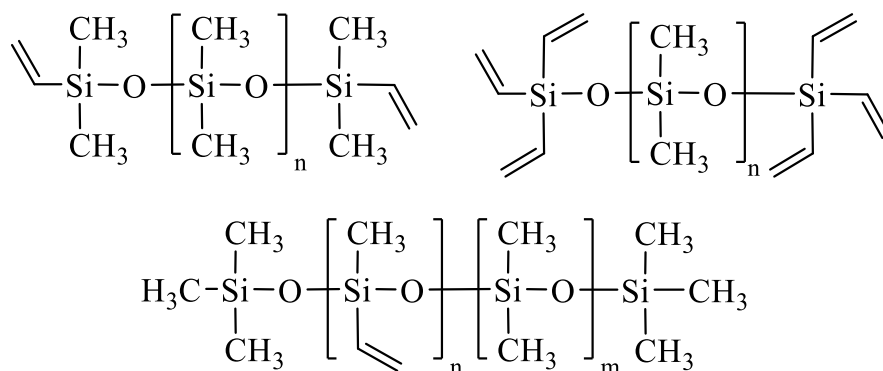


Рисунок 1.28. Полисилоксаны, сшиваемые каталитическим гидросилированием [39–41,43–46].

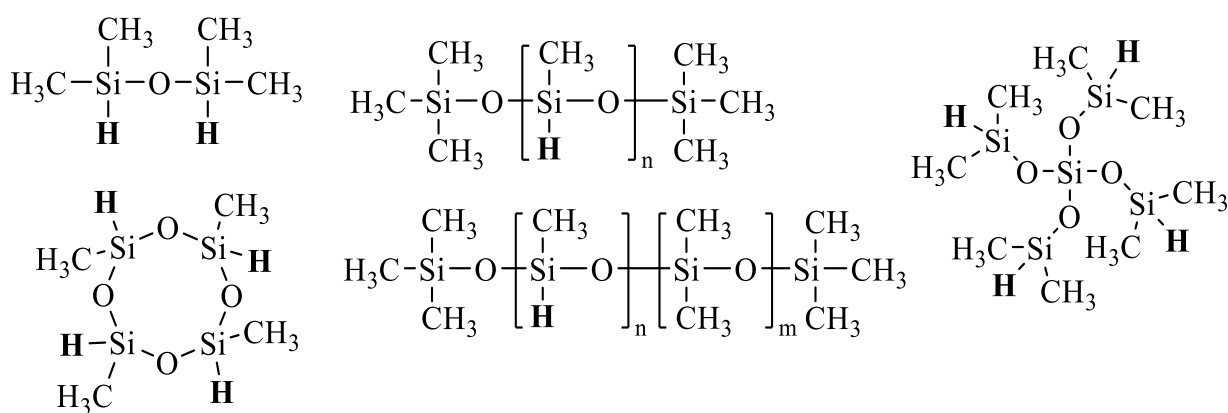


Рисунок 1.29. Силиконовые гидриды [39–41,43–48].

Выбор катализатора и мольного соотношения вулканизуемых реагентов (винилсодержащего ПДМС и силиконового гидрида) особенно важно для оптимального отверждения. Для достижения оптимальной плотности сшивки (т.е. полной реакции винильных групп) обычно используют 1.5–3-кратный мольный избыток гидридных Si-H групп. [1] При использовании активных олефиновых комплексов платины таких, как катализатор Карстедта, отверждение будет происходить при комнатной температуре [39]. Катализатор Карстедта является более активным, чем катализатор Спайера, и чаще всего используется в промышленности. Катализатор Уилкинсона (см. рис. 1.27), продемонстрировал свою высокую эффективность при комнатной температуре, но из-за меньшей доступности в промышленности он практически не используется [46].

Скорость реакции гидросилирования можно варьировать в широких пределах, изменяя концентрацию катализатора и используя ингибиторы вулканизации (например, 2-метил-3-бутин-2-ол [1].

Катализируемое комплексами платины гидросилирование полисилоксанов можно объяснить **механизмом Chalk-Harrod** [46] (см. рис. 1.30, а), включающий в себя элементарные стадии, такие как окислительное присоединение Si-H к металлоалкеновому комплексу, внедрение алкена в связь Pt-H и восстановительное элиминирование с образованием связи Si-C. Однако такой механизм не объясняет появление индукционного периода в случае некоторых катализаторов и образование винилсиланов. Поэтому предложили [46] **модифицированный механизм Chalk-Harrod** (см. рис. 1.30, б). Несмотря на это, квантовохимические расчёты показали, что первый механизм является энергетически более выгодным, чем второй.

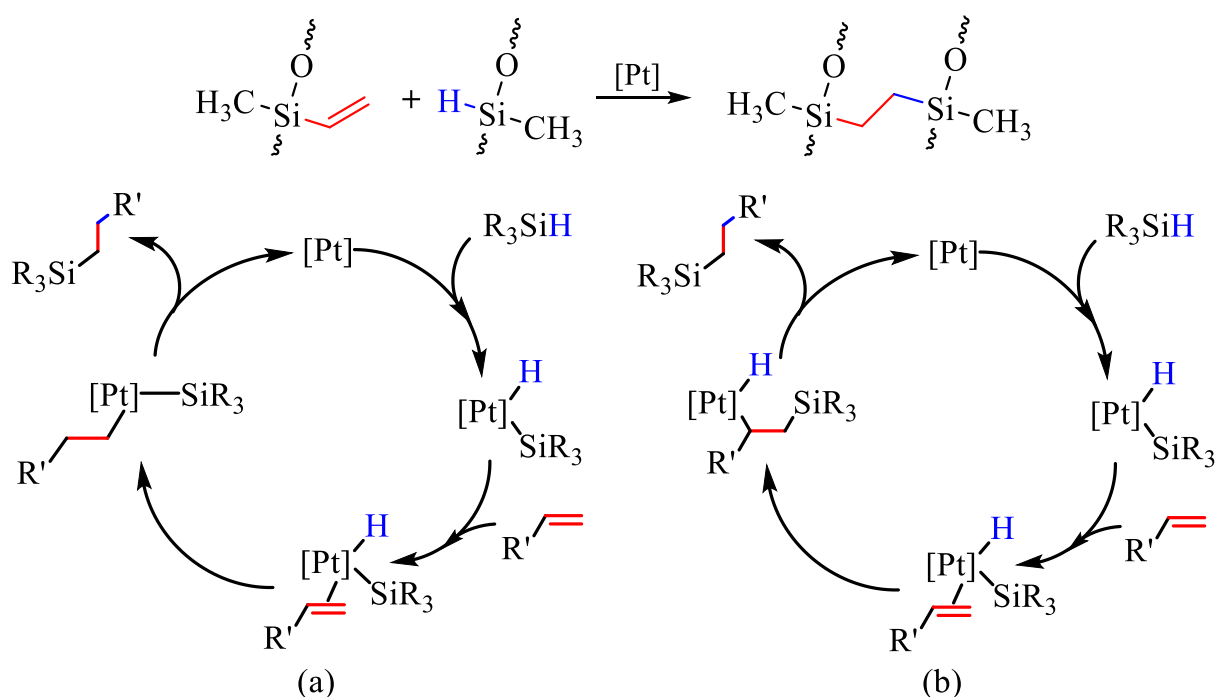


Рисунок 1.30. Механизм Chalk-Harrod (а) и его модифицированный вариант (б).

Следует отметить, что атом кремния при двойной связи может оказывать специфическое влияние как на саму связь, так и на каталитический процесс, ввиду своей меньшей электроотрицательности, чем у атома углерода. Следовательно, процессы каталитического гидросилирования высокомолекулярных винилсодержащих полисилоксанов и низкомолекулярных алкенов не являются полностью аналогичными. [46]

Среди преимуществ вулканизации полисилоксанов по каталитическому гидросилированию отмечается использование низких концентраций катализатора (порядка

10^{-5} – 10^{-3} моль/л) по сравнению с перекисной вулканизацией полисилоксанов (в которой концентрации инициаторов вулканизации могут превышать 0.1 моль/л). Вулканизацию каталитическим гидросилированием можно проводить как при комнатной температуре, так и при нагревании в зависимости от применяемого катализатора. Процесс каталитического гидросилирования не сопровождается выделением побочных продуктов, в отличие от сшивания пероксидами, а образующиеся вулканизаты нетоксичны и могут использоваться в медицине [41].

Однако в случае каталитического гидросилирования в основном используются дорогостоящие платиновые катализаторы и возможно их отравление различными примесями – каталитическими ядами (соединения тяжелых металлов (например, олово), соединениями серы (тиолы, сульфиды и т.д.) и соединениями азота (амины, изоцианаты и т.д.)) [1]. В зависимости от используемого катализатора в присутствии влаги и кислорода воздуха могут протекать побочные процессы наравне с гидросилированием. Вероятность протекания таких побочных реакций возрастает с повышением температуры. Также вулканизация каталитическим гидросилированием полностью исключает возможность приготовления вулканизуемых смесей заранее ввиду активности катализатора [46].

1.3.2 Перекисная вулканизация полисилоксанов

Этот способ является радикальной вулканизацией полисилоксанов при повышенных температурах, где в качестве источников свободных радикалов применяются **органические пероксиды**. [40] Вулканизация каучуков с применением пероксидов известна с начала XX века [49], но с расширением производства различных синтетических каучуков их применение значительно возросло. Среди преимуществ перекисной вулканизации отмечают возможность её проведения при нагревании, что, в отличие от вулканизации каталитическим гидросилированием, даёт возможность приготовления вулканизуемых смесей заранее. Однако применяемые пероксиды пожаро- и взрывоопасны. Для перекисной вулканизации требуется большее количество вулканизирующего агента, в процессе вулканизации, как правило, образуются токсичные побочные продукты и образуются менее прочные вулканизаты по сравнению с каталитическим гидросилированием.

Достигаемая при повышенных температурах скорость вулканизации зависит не только от выбора перекиси, её дозировки и температуры вулканизации, но и в значительной степени от структуры полисилоксана [42]. Райт и Оливер [50] впервые применили дибензоилпероксид (ДБП) для вулканизации ПДМС. Однако после введения более реакционноспособных групп в ПДМС стали применять другие пероксиды. Таким образом, в зависимости от видов заместителей изменяется способность полисилоксанов к структурированию органическими перекисями, причем наибольшую скорость структурирования имеют полимеры, содержащие винильные заместители около атомов кремния. [1,2,40,42,51,52] Следовательно, для перекисной вулканизации применяют полимеры с общей формулой, изображённой ниже (см. рис. 1.31). Расположение звеньев в полимере может быть статистическим [2,52], а распределение винильных групп в полимере может быть определено с помощью ^{29}Si -ЯМР-спектроскопии [53].

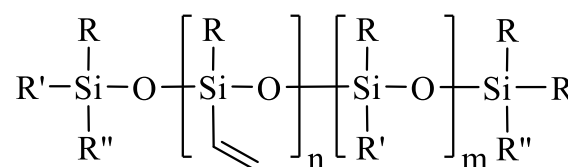


Рисунок 1.31. Общая формула полисилоксанов, применяемых для перекисной вулканизации.

Кроме винильных заместителей, в полимеры вводят объемистые заместители, например, фенильные, которые в количестве около 10 мол. % снижают требуемую температуру вулканизации на 40°C [4].

Для вулканизации обычно применяют полисилоксаны со средним молекулярным весом 250000–450000, устойчивые до 250 °C. Полимеры с более низкими значениями молекулярных масс дают продукты с меньшим пределом прочности на растяжение, однако более пригодные для приготовления исходных жидких смесей или так называемых паст. Если исходным является полимер с более высокой молекулярной массой, то получается слишком твердый, плохо перерабатывающийся вулканизат, но и также понижается липкость смеси при сборке [4]. Несмотря на это, были предложены [54] жидкие перекисные системы отверждения, содержащие ПДМС различной вязкости со степенями полимеризации менее 1000 (с молекулярным весом ниже 74000), т.е. аналогично жидким системам каталитического гидросилирования.

1.3.2.А Влияние концентраций винильных групп и пероксида

Концентрация встроенных в полимер винильных групп контролирует степень сшивки и, таким образом, конечные эластомерные свойства продукта. [52] Этот же фактор определяет скорость вулканизации. Введение в ПДМС даже небольшого количества винильных групп как реакционноспособных компонентов значительно улучшает характер процесса вулканизации и повышает его скорость. [42] Необходимое для этого содержание винильных групп малосущественно: примерно одна винилметилсилокси группа на 500—1000 диметилсилокси групп. Вне этих пределов винильные группы влияют на скорость сшивания лишь в незначительной степени. [42,52] Отмечено [52], что на активность винильных или других ненасыщенных групп не оказывает существенного влияния вторая группа, присоединённая к тому же самому атому кремния.

При содержании 0.18—2.0 мол. % винильных заместителей улучшаются механические свойства полимеров (увеличивается прочность на разрыв, понижается остаточная деформация вулканизата) [4,42,52] Более низкие концентрации винильных групп дают непрочные на разрыв вулканизаты, а более высокое содержание винильных групп уменьшает удлинение до непрактичного уровня. Таким образом, полисилоксаны с ненасыщенными заместителями в присутствии пероксидов образуют легко отверждающиеся полимеры повышенной твердости [4].

Количество вулканизирующего агента зависит от типа применяемого пероксида и от наличия или отсутствия в макромолекулах полисилоксана винильных групп [41]. Показано [52], что при наличии винильных групп в полимере требуется намного меньшее количество этих пероксидов для вулканизации, чем для эквивалентных количеств полисилоксана без винильных групп. Т.к. требуется меньшее количество пероксида из-за высокой эффективности реакции, образуются пропорционально более низкие количества вредных побочных продуктов.

Влияние концентрации вулканизирующего агента на степень сшивки полисилоксана может быть самым разнообразным. [52] При концентрациях пероксида выше определенного количества положительный эффект, достигаемый повышением дозировки, перестает быть заметным. [42] Например, установлено [52], что изменение концентрации ДБП существенно влияет на количество сшивок. Величины остаточного

сжатия приближаются к высоким значениям при увеличении концентрации ДБП в винилсодержащем ПДМС. В то время как с изменением концентрации ди-*трет*-бутилпероксида (ДТБП) количество сшивок остается неизменным. Этот фактор сильно влияет на свойства конечного продукта: прочностные характеристики (твердость, растяжение, удлинение и сжатие) остаются неизменными независимо от трехкратного увеличения концентраций ДТБП. А результаты, полученные с *трет*-бутилпербензоатом (ТБПБ), показывают промежуточные значения.

Выше указанные эффекты связаны со структурой самого пероксида и с природой образующихся радикалов. Например, авторы утверждают [52], что характер ТБПБ связан с образованием как относительно свободных неактивных *трет*-бутоксид-радикалов, так и активных свободных радикалов бензоила.

Следовательно, в зависимости от структуры полисилоксана, содержания в нём ненасыщенных групп, концентрации и активности применяемого для вулканизации пероксида возможно контролировать вулканизацию исходной смеси. [52] Диаграмма показывает (см. рис. 1.32), что метильная группа полисилоксана является наименее восприимчивой к образованию межмолекулярных поперечных сшивок, а винильная группа является более восприимчивой к реакциям вулканизации, чем насыщенные алифатические группы. Диароилпероксиды показаны как наиболее высокореакционноспособные, а диалкилпероксиды – наименее реакционноспособные. [55]

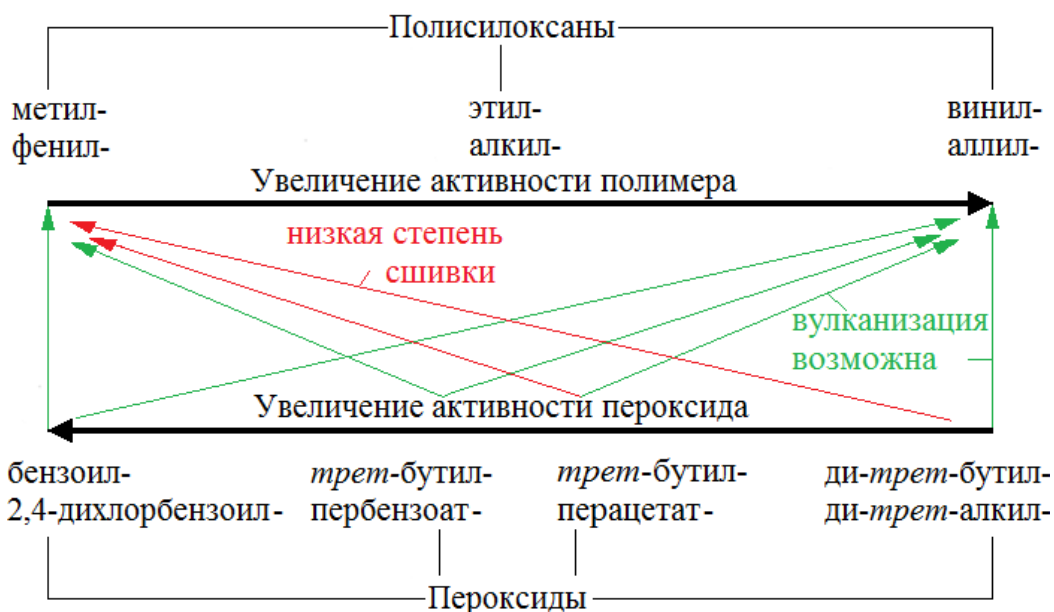


Рисунок 1.32. Контроль отверждения полисилоксана реакцией полимера и пероксида. [52,55]

1.3.2.В Механизмы перекисной вулканизации полисилоксанов

Характер перекисной вулканизации обычно рассматривается [52] как набор механизмов образования сшивок между макромолекулами полисилоксанов, содержащих небольшие количества ненасыщенных связей, за счёт разложения пероксидов. Существует всего три главных пути образования сшивок, связанные с действием свободных радикалов, образующихся при разложении пероксидов:

1. Первый путь – образование поперечной связи между метильными заместителями макромолекул полисилоксана (реакция по типу «метил-метил»). Такие связи возникают при воздействии активных пероксидов, таких как ДБП [52], на ПДМС. Здесь свободные бензоил-радикалы отщепляют атомы водорода от метильных групп вдоль цепи ПДМС. Процесс идёт быстро с последующей рекомбинацией макрорадикалов с образованием диметиленовых мостиков, выступающих в качестве поперечных связей между макромолекулами ПДМС (см. рис. 1.33).

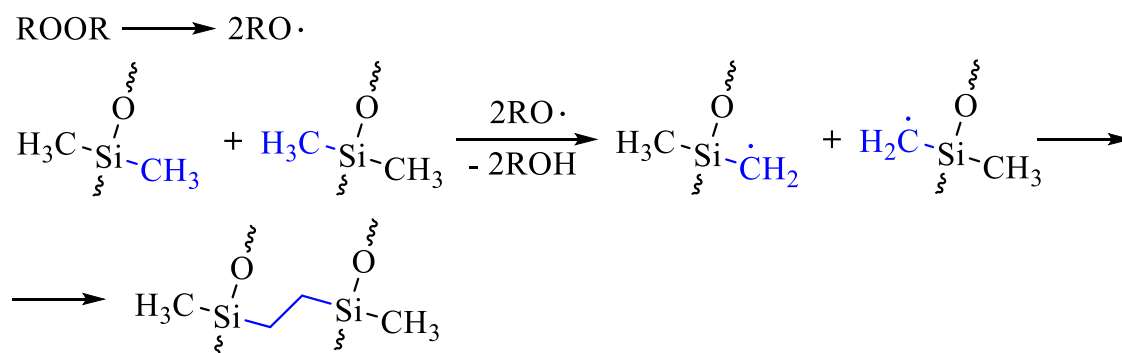


Рисунок 1.33. Реакция по типу «метил-метил» [52].

Эта возможность не проявляется, если использовать диалкилпероксиды в качестве сшивающих агентов для ПДМС, однако при чрезвычайно высоких концентрациях пероксида может быть обнаружена небольшая степень вулканизации [52].

2. Второй путь – это взаимодействие между двумя винильными группами, принадлежащих разным макромолекулам полисилоксана (реакция по типу «винил-винил») (см. рис. 1.34). Этот механизм вносит наименьший вклад в реакцию отверждения винил-содержащих полисилоксанов [52].

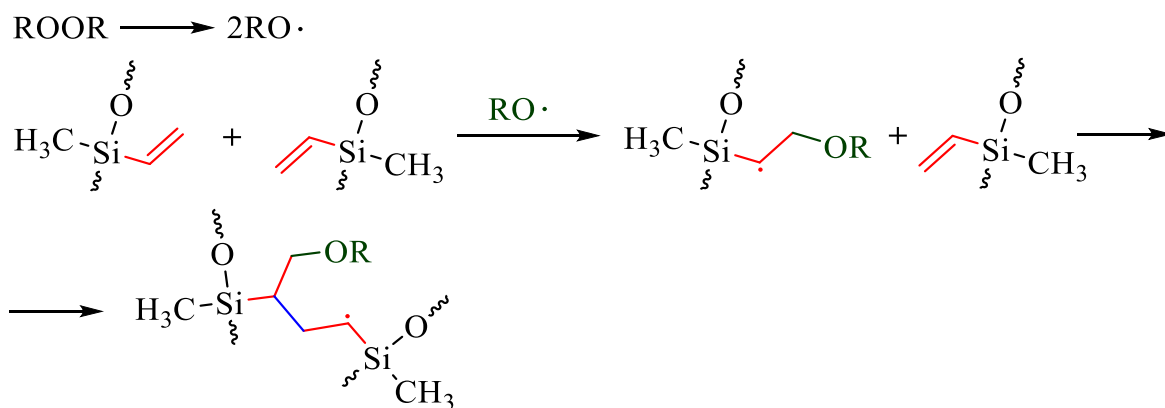


Рисунок 1.34. Реакция по типу «винил-винил» [52].

3. Третий путь – образование связи между метильной и винильной группами соседних макромолекул полисилоксана. Несмотря на то, что прямых доказательств такого механизма сшивки нет, тот факт, что смеси ПДМС с винилсодержащими поли- и олигосилоксанами можно вулканизовать, указывает на третью возможность, когда сшивка включает в себя как винильную, так и метильную группу. Из-за этого доказательства и того факта, что реакции по типу «метил-метил» и «винил-винил» могут быть сведены к минимуму, было предложено два механизма образования сшивающей связи по типу «метил-винил» с образованием либо 1,2-пропиленовой связи, либо триметиленового мостика [52] (см. рис. 1.35, 1.36).

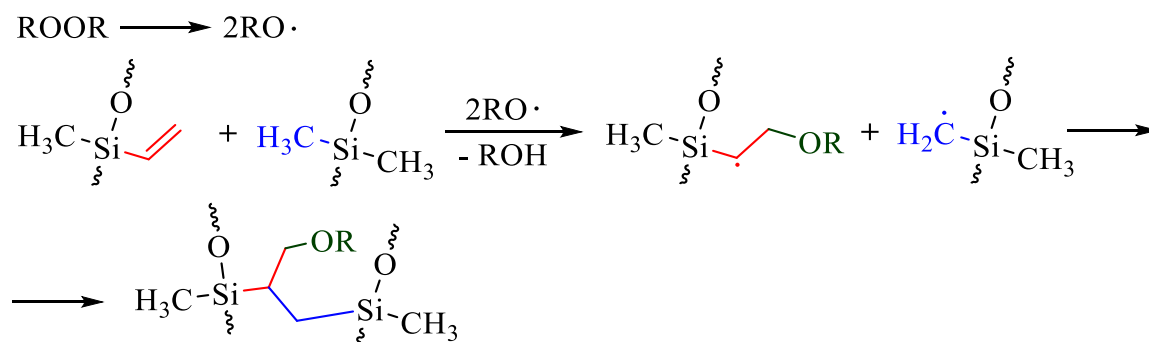


Рисунок 1.35. Образование 1,2-пропиленовой связи [52].

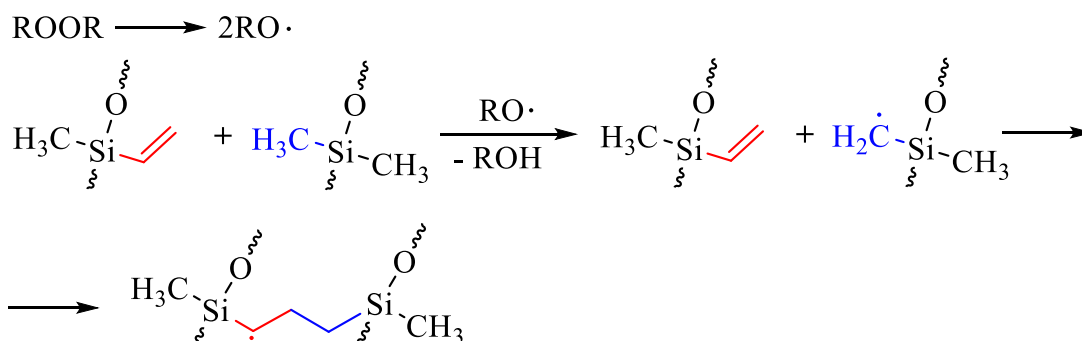


Рисунок 1.36. Образование триметиленового мостика [52].

Образование триметиленового мостика может происходить и с регенерацией свободного радикала (см. рис. 1.37) [40], в результате чего с участием одной молекулы пероксида может образовываться несколько поперечных связей.

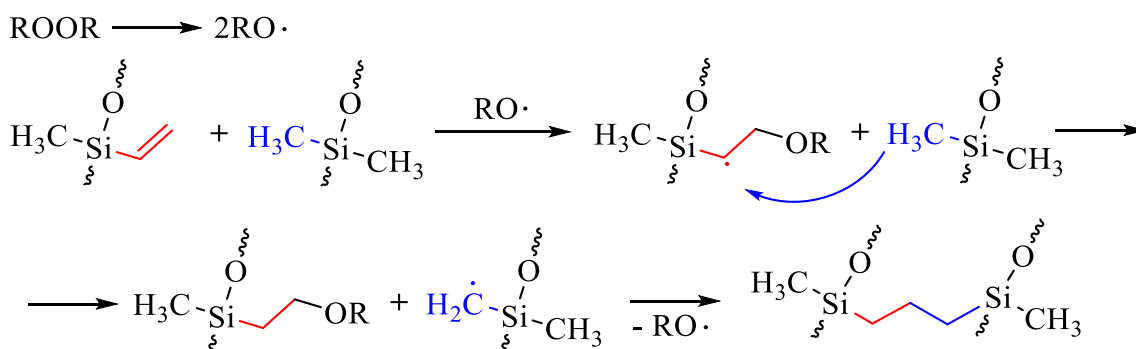


Рисунок 1.37. Регенерация свободного радикала [40].

Если эти предлагаемые реакции действительно происходят, то они доказывают необходимость наличия винильных заместителей в цепи полисилоксана для оптимального проведения вулканизации [40] с применением разнообразных пероксидов с целью получения качественных вулканизатов.

1.3.2.С Типы пероксидов, применяемые в перекисной вулканизации

Выбор пероксида наиболее важен при вулканизации смесей на основе полисилоксанов. Классификация пероксидов проводится по их химическому составу: [40,42,56]:

- 1) *неорганические пероксиды* (пероксиды элементов II группы [57–59]);
- 2) *органические пероксиды*;
- 3) *кремнийорганические пероксиды*.

Пероксиды классифицируют по температуре разложения, при которой наступает вулканизация и по скорости распада, определяющей скорость вулканизации. Важнейший физический параметр, характеризующий поведение органических перекисей при повышенных температурах, является **период их полураспада** [40,42].

Активность наиболее распространенных пероксидов находится в линейной зависимости от величины энергии активации. Очевидно, что более активные пероксиды при одинаковой температуре обладают большей сшивающей способностью, чем менее активные, распад которых протекает постепенно [40].

1.3.2.D Органические пероксиды, применяемые в перекисной вулканизации

Органические пероксиды являются производными пероксида водорода [42,56]:

- 1) *гидропероксиды* – однозамещённые соединения ($R-O-O-H$), не нашедшие применения для сшивания полимеров (не сшивают и нарушают процесс вулканизации двузамещёнными пероксидами);
- 2) *двузамещённые пероксиды* ($R-O-O-R$) – активно применяются для вулканизации полисилоксанов, достаточно стабильны при стандартных условиях и легко распадаются при температуре сшивания полимера:
 - диалкилпероксиды и диаралкилпероксиды,
 - диацилпероксиды и диароилпероксиды,
 - алкилацилпероксиды и алкилароилпероксиды,
 - пероксикарбонаты.

Ниже описаны основные классы двузамещённых органических пероксидов, применяемых для вулканизации полисилоксанов [42,56].

1. Диалкилпероксиды и диаралкилпероксиды – это соединения с общей формулой $R-O-O-R'$, где R и R' могут быть одинаковыми или разными: первичными, вторичными или третичными алкил-заместителями, циклоалкил-, аралкил- и др. углеводородными заместителями. Диалкилпероксиды могут включать в себя циклические и бичесиклические пероксиды, где R и R' -группы связаны (эндопероксиды и производные 1,2-диоксана). Также возможны и полимерные пероксиды, которые обычно называют поли(алкиленпероксидами) или алкилен-кислородными сополимерами (см. рис. 1.38). [56]

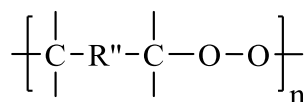


Рисунок 1.38. Общая формула поли(алкиленпероксида).

Стабильность диалкилпероксидов возрастает в ряду: первичный > вторичный > третичный алкильный заместитель. [60] Диалкилпероксиды с первичными и вторичными атомами углерода при пероксидной группе – нестабильные вещества, распадающиеся при слишком низких температурах, образуя радикалы, способные к дисмутации

[56], а также одновременно выделяя водород и карбонильные соединения [61] (см. рис. 1.39). Поэтому такие пероксиды не используются для вулканизации полимеров.

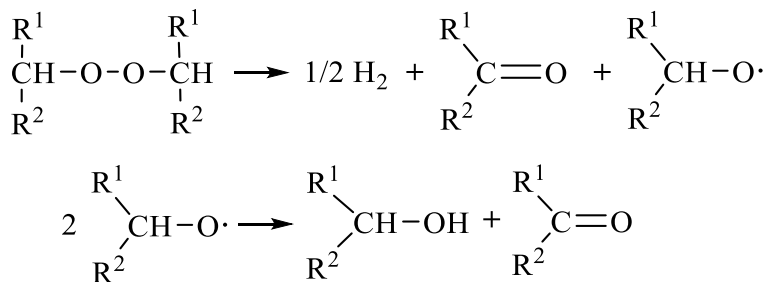


Рисунок 1.39. Разложение первичных и вторичных диалкилпероксидов и дисмутация образующихся радикалов.

Напротив, пероксиды с третичными атомами углерода при пероксидной группе стабильнее и уже применяются для вулканизации полисилоксанов. Их активность и температура разложения напрямую зависят от заместителей. Термическое разложение пероксидов приводит к образованию кислородсодержащих радикалов с короткими периодами полураспада (менее 10^{-3} с), при которых разложении образуются алкильные радикалы (см. рис. 1.40). [56]

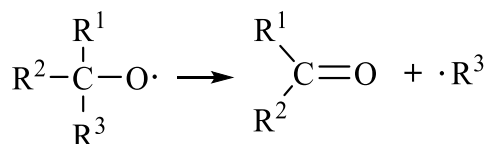


Рисунок 1.40. Образование алкильного радикала.

Склонность к разложению в этом направлении возрастает в ряду: R^3 = фенил, метил, этил, изопропил, *трет*-бутил, циклогексил. [42]

Вследствие меньшей активности (чем у ацилпероксидов) диалкилпероксиды (ДТБП и *трет*-бутилкумилпероксид, см. рис. 1.41) в могут использоваться лишь для винилсодержащих полисилоксанов [52], а не ПДМС, т.е. вулканизация полисилоксанов преимущественно протекает по реакции «метил-винил» (см. стр. 36-37, рис. 1.35-1.37). Диалкилпероксиды разлагаются при 140—180°C. Они имеют заметную чувствительность к кислотности среды, причём алифатические заместители оказывают более благоприятное влияние, чем ароматические (диаралкилпероксиды). Кислород меньше влияет на ход процесса вулканизации при использовании диалкилпероксидов, чем в случае диароилпероксидов.[40,42], что является их преимуществом.

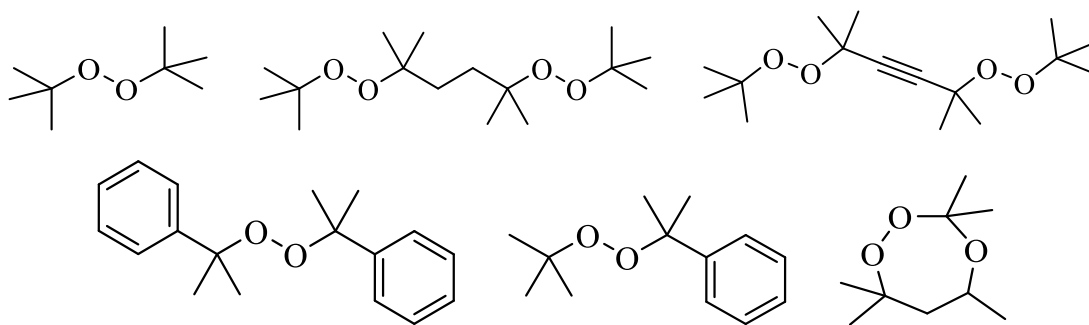


Рисунок 1.41. Важнейшие диалкил- и диаралкилпероксиды для вулканизации полисилоксанов [55,62–64].

Наряду с ДТБП для вулканизации полисилоксанов используются аналогичные ему по свойствам *трет*-бутил-2-диметилпентилпероксид и др. его производные [55,64] (см. рис. 1.42).

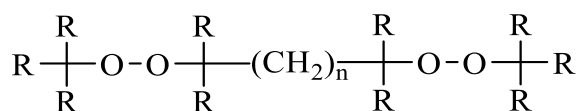


Рисунок 1.42. Производные ДТБП [55].

Преимущество *трет*-бутил-2-диметилпентилпероксида заключается в том, что температура обработки может быть несколько выше, чем при использовании ДТБП, без склонности реакционной массы к преждевременному затвердеванию и образованию пор и вздутий [55,64].

2. Диацилпероксиды и диароилпероксиды – соединения с формулой, показанной на рис. 1.43 [56].

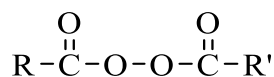


Рисунок 1.43. Диацилпероксиды [56].

R и R' могут быть одинаковыми или разными: алифатическими, арильными (диароилпероксиды), а также гетероциклическими [56].

Диацилпероксиды в отличие от диалкилпероксидов почти нечувствительны к кислотам и имеют низкую температуру разложения, а значит, более активные, чем диалкилпероксиды [42]. Разлагаются гомолитически с выделением углекислого газа [56] (см. рис. 1.44).

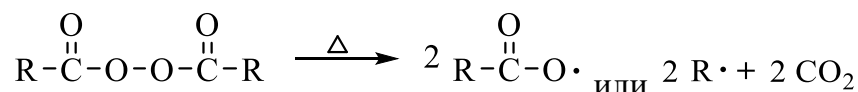


Рисунок 1.44. Разложение диацилпероксидов [56].

Из диацилпероксидов наиболее неустойчивыми являются те, которые генерируют наиболее стабильные радикалы ($\text{R}\cdot$). Большинство др. диацилпероксидов разлагаются путем конкурирующих свободно-радикального разложения и карбокси-инверсии, в большей степени происходящей с несимметричными диацилпероксидами (см. рис. 1.45). Диацилпероксиды с электронодонорными заместителями на одной стороне и электроноакцепторными заместителями на другой стороне кислородно-кислородной связи наиболее чувствительны к карбокси-инверсии [56].

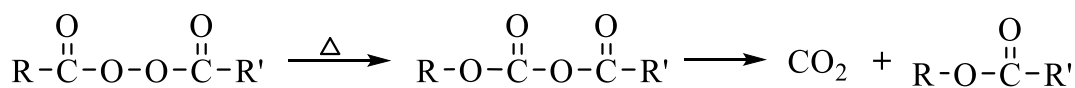


Рисунок 1.45. Побочный процесс разложения диацилпероксидов [56].

На рис. 1.46 показаны наиболее значимые диацилпероксиды, которые применяются для вулканизации полисилоксанов.

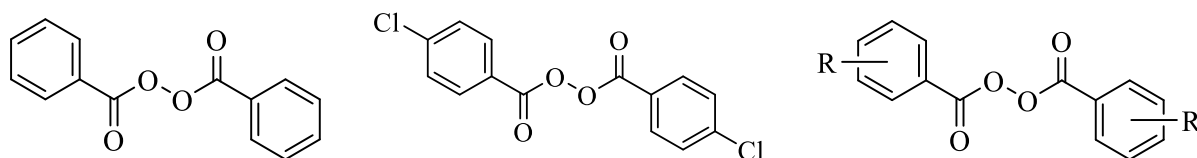


Рисунок 1.46. Важнейшие диацилпероксиды для вулканизации полисилоксанов [62]. Производные диаорилпероксидов: $n = 0, 1, 2$ или 3 и $\text{R} = \text{CH}_3$ или Cl .

Вулканизация полисилоксанов диацилпероксидами проводится при температурах $110\text{—}125^\circ\text{C}$ [40]. ДБП – первый вулканизующий агент [62], примененный для ПДМС. Он неселективно вулканизует все типы полисилоксанов преимущественно по механизму «метил-метил» (см. стр. 35, рис. 1.33) [40,50]. Теоретически для получения плотности сетки, необходимой для достижения оптимальных свойств вулканизатов (достаточная прочность на разрыв и сжатие), нужно незначительное количество ДБП. Но на самом деле для вулканизации требуется её 10-кратное количество ввиду побочных процессов [40,60] (см. рис. 1.47).

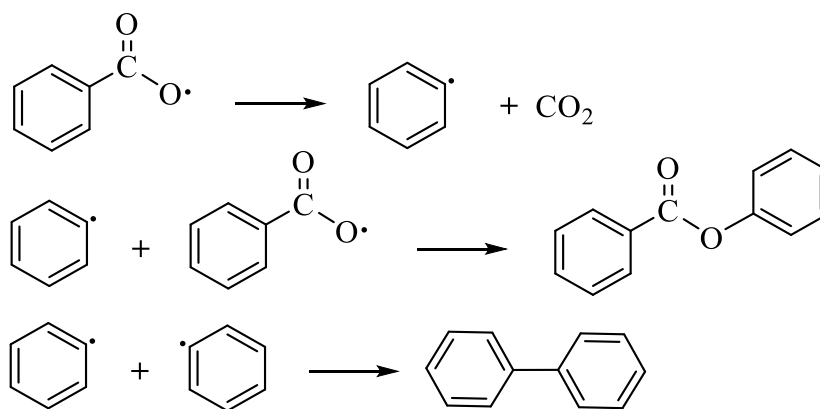


Рисунок 1.47. Побочные процессы при разложении ДБП [40,60].

В качестве ингибиторов вулканизации полисилоксанов при использовании ДБП выступают кислород и органические примеси. Поскольку эффективность сшивания значительно падает в присутствии кислорода воздуха, то вулканизацию стоит проводить в безвоздушном пространстве или в закрытом прессе. [40]

Использование диароилпероксидов не полностью удовлетворительно, особенно в отношении вулканизации горячим воздухом [41,65]. В отличие от остальных классов пероксидов, ДБП и его производные существенно улучшают остаточную деформацию силиконовых вулканизатов [40,52]. Из-за выделения углекислого газа они вызывают пористость вулканизатов [40]. Поэтому вулканизацию ПДМС с применением ДБП проводят под давлением. Другими недостатками являются:

- эффект цветения вулканизатов, что требует обработки после отверждения [65];
- относительно длительное время, необходимое для достижения желаемых степеней сшивания [65];
- выделение кислых продуктов, действующих при повышенных температурах как катализаторы деструкции полисилоксана, снижая его термостабильность [40,42].

В связи с этим, многие диацилпероксиды, такие как ДБП и *бис*-(4-хлорбензоил)пероксид, почти утратили свое значение в вулканизации ПДМС [42].

3. Алкилацилпероксиды и алкилароилпероксиды (пероксиэфиры) – включают сложные алкиловые эфиры различных пероксикарбоновых кислот – монопероксикарбоновых кислот, дипероксикарбоновых кислот и др. [56] (см. рис. 1.48).

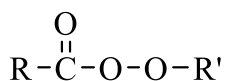


Рисунок 1.48. Пероксиэфиры [56].

Для вулканизации полисилоксанов наиболее важны *трет*-алкилпероксиэфиры [40,42,56,62] (см. рис. 1.49).

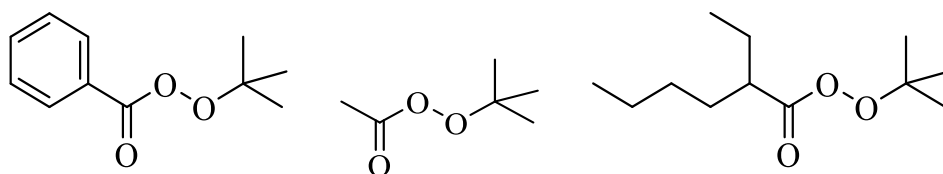


Рисунок 1.49. Важнейшие пероксиэфиры для вулканизации полисилоксанов [62].

Трет-алкилпероксиэфиры подвергаются гомолизу, термически и фотохимически, с образованием свободных радикалов [56,60,66,67] (см. рис. 1.50).

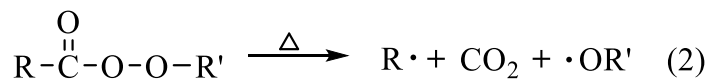
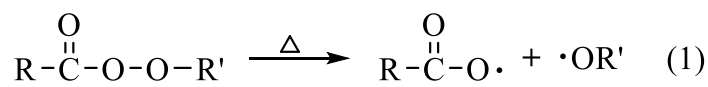


Рисунок 1.50. Гомолиз *трет*-алкилпероксиэфиров [56].

Бартлетт показал [60], что термическая стабильность пероксиэфира напрямую зависит от группы R. Например, *трет*-бутилтрифенилперацетат, который разлагается по пути (2) (см. рис. 1.50, (2)), обусловленный главным образом образованием стабильного триметилфенильного радикала, распадается в 6 раз быстрее, чем *трет*-бутилперацетат, который подвергается разложению по пути (1) (см. рис. 1.50, (1)).

Пероксиэфиры имеют те же недостатки, что и диацилпероксиды. [42] Поэтому для вулканизации полисилоксанов они применяются только в особых случаях, где требуется получить очень прозрачные вулканизаты или где требуется растворимость таких пероксидов в смеси (при получении пенорезин) [40,42].

4. Пероксикарбонаты – пероксиды с общей формулой [56,60,62], показанной на рис. 1.51.



Рисунок 1.51. Пероксикарбонаты и их производные [56].

Они известны как диалкилпероксидикарбонаты и ОО-ацил-О-алкилмонопероксикарбонаты (R, R' – алкил или арил). Диалкилпероксидикарбонаты подвергаются термолизу с образованием двух алкоксикарбонилокси-радикалов, которые затем подвергаются β-распаду с образованием диоксида углерода и алкокси-радикалов (см. рис. 1.52). [56,60]

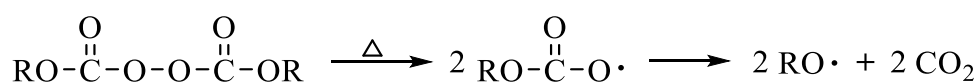


Рисунок 1.52. Термолиз диалкилпероксидикарбонатов [56].

Несмотря на нестабильность подавляющего большинства этого типа органических пероксидов, некоторые из них нашли применение для горячей вулканизации полисилоксанов. Например [40], *трет*-бутилпероксиизопропилкарбонат улучшает термостабильность силиконовых вулканизатов. Главное преимущество пероксикарбонатов перед диароилпероксидами заключается в том, что полученные сшитые продукты не проявляют эффект цветения, а для достижения желаемых степеней сшивания требуется меньше времени [65].

1.3.2.Е Кремнийорганические пероксиды, применяемые в перекисной вулканизации

Известны силильные гидропероксиды (а), дисилилпероксиды (b), силилалкилпероксиды (с), (d) и силилацилпероксиды (е) [68–82] (см. рис. 1.53).

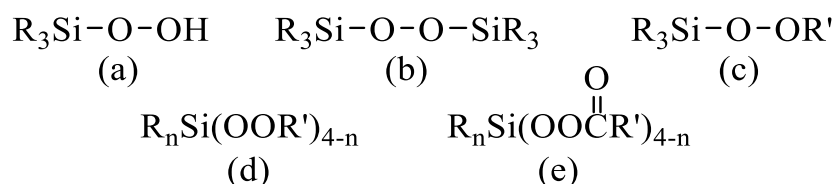


Рисунок 1.53. Кремнийорганические пероксиды.

Однако они пока не нашли широкого применения в вулканизации полисилоксанов из-за сложностей их получения и их нестабильности. Пероксиды с формулой (см.

рис. 1.54) по характеристикам разложения и периоду полураспада схожи с диалкилпероксидами вследствие своей структуры и могут применяться для вулканизации ПДМС [42].

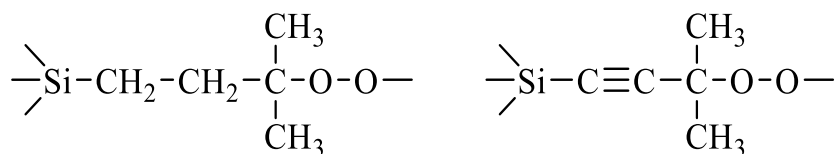


Рисунок 1.54. Кремнийсодержащие алкилпероксиды.

Различные **силилалкилпероксиды** (см. рис. 1.53, (d)) и **кремнийсодержащие алкилпероксиды** (см. рис. 1.54) были изучены в качестве вулканизирующих агентов разных полимеров, таких как полиэфирные смолы [68,77], полиэтилен высокой плотности [70], полиарилат-полисилоксановый блок-сополимер [72], полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полисилоксан, поликарбонат и др. [78]. При использовании таких пероксидов в качестве источников свободных радикалов для эффективного отверждения, вулканизации и сшивки полимеров наблюдалось резкое увеличение адгезии резины к поверхности или наполнителю. [78,81] Ацетиленовые кремнийсодержащие алкилпероксиды нашли применение в клеевых композициях на основе сополимеров полисилоксана для склеивания каучуков, стекол и металлов. Отмечено [72], что применение относительно термостабильных силилалкилпероксидов в качестве вулканизирующих агентов при 160—210⁰С способствует увеличению адгезии композиции к таким поверхностям. Вследствие этого кремнийорганические пероксиды стали применяться в качестве праймеров (промогров адгезии), неселективно увеличивающих адгезию резин к органическому или неорганическому субстрату.

В химии органических пероксидов преобладает слабость связи O-O. В кремнийорганических пероксидах важным фактором является прочность связи Si-O, что может приводить к серии внутримолекулярных перегруппировок [75,76]. Многие чистые **дисилилпероксиды**, включая бис(триметилсилил)пероксид, термостабильны до 150⁰С, но они гораздо менее стабильны в присутствии примесей (в т.ч. металлов) [75]. При нагревании или фотолизе бис(триметилсилил)пероксида осуществляется гомолитический распад с образованием силоксильных радикалов (см. рис. 1.55) [75,76].

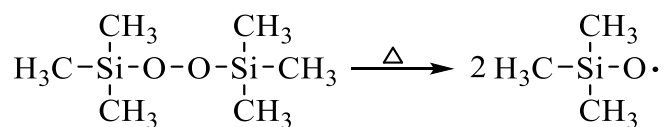


Рисунок 1.55. Термолиз бис(триметилсилил)пероксида.

Дисилилпероксиды термически более стабильны, чем диалкилпероксиды [75]. Однако, дисилилпероксиды при разложении дают силоксильные радикалы, сильно отличающиеся по своей природе от алкоксильных радикалов, образующихся при разложении диалкилпероксидов. Главные различия [75] между радикалами $\text{Me}_3\text{CO}\cdot$ и $\text{Me}_3\text{SiO}\cdot$ заключаются в том, что у силоксильного радикала не происходит дальнейшего распада с образованием метильного радикала и диметилсиланона, и силоксильные радикалы более легко присоединяются к алкенам, чем алкоксильные радикалы. Однако, в случае более сложных дисилилпероксидов было зафиксировано образование алкильных радикалов [75] (см. рис. 1.56).

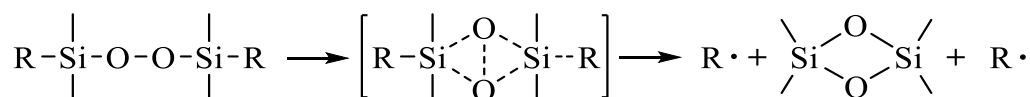


Рисунок 1.56. Образование алкильных радикалов.

Между термолизом диалкил- и дисилилпероксидов существует заметная разница. В то время как первые демонстрируют только гомолиз связи O-O и образование двух алкоксильных радикалов, дисилилпероксиды преимущественно перегруппировываются с образованием алкоксидисилоксанов [75] (см. рис. 1.57). Скорость такой перегруппировки возрастает с увеличением числа фенильных заместителей при атоме кремния [76], что делает пероксиды совершенно непригодным для использования в вулканизации полисилоксанов.

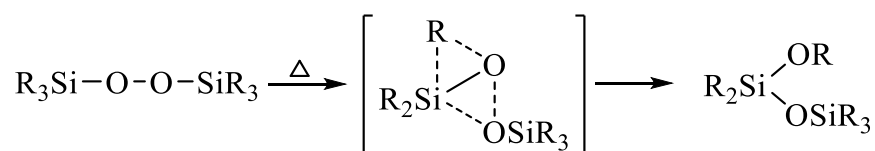


Рисунок 1.57. Перегруппировка дисилилпероксидов при термолизе.

Силилалкилпероксиды, $\text{R}_3\text{SiOOCR}_3$, при термическом разложении обычно демонстрируют конкуренцию как гомолиза, который характеризует диалкилпероксиды,

R_3COOCR_3 , так и перегруппировки, которые характеризуют большинство дилилпероксидов, $R_3SiOOSiR_3$ [75,76] (см. рис. 1.58).

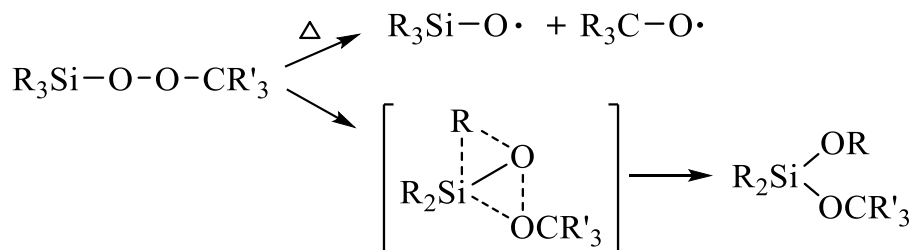


Рисунок 1.58. Разложение силилалкилпероксидов.

Обе реакции первого порядка, баланс между гомолизом и перегруппировкой находится в зависимости от заместителей и от условий реакции. Миграционная способность групп R в силилалкилпероксидах находится в последовательности метил < бутил < этил < пропил, фенил < бензил [75]. А стабильность пероксидов возрастает в ряду заместителей R: пропил < метил < этил [76]. Поскольку вероятность образования свободных радикалов при термолизе силилалкилпероксидов выше, чем у дилилпероксидов, их можно использовать в качестве вулканизующих агентов полисилоксанов.

Например, один из представителей силилалкилпероксидов – винилтри-(*трет*-бутилперокси)силан [62] (см. рис. 1.59) – используется для повышения адгезии полисилоксанов к металлам.

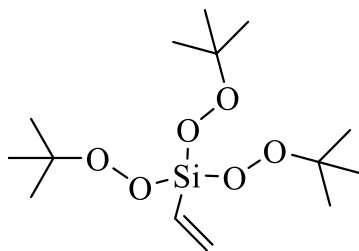


Рисунок 1.59. Винилтри-(*трет*-бутилперокси)силан.

Силильные гидропероксиды нестабильны, более активны, разлагаются до $100^{\circ}C$ и способны к перегруппировкам при термолизе [75,76]. Поэтому их использование в качестве сшивающих агентов для полисилоксанов, аналогично алкилгидропероксидам, маловероятно.

Известны различные **циклические кремнийорганические пероксиды**, некоторые из которых предлагается [73–75] использовать для сшивания полимеров (см. рис. 1.60). Такие соединения малоизучены с точки зрения радикальной химии.

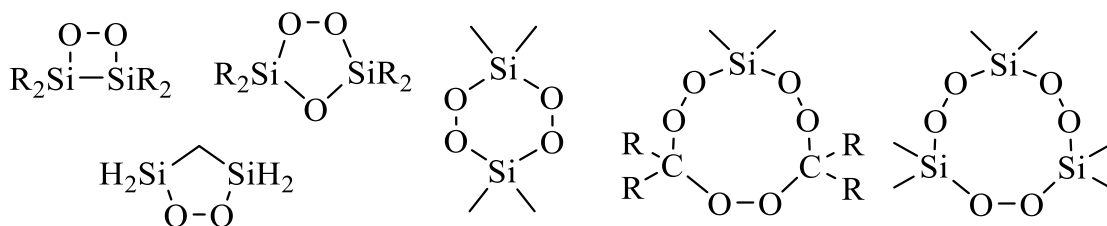


Рисунок 1.60. Циклические кремнийорганические пероксиды.

Из остальных типов пероксидов для сшивания полисилоксанов изучались **пероксисилоксаны** [79–82] (см. рис. 1.61). У них низкая летучесть и после разложения при нагревании они выделяют спирты, не влияющие на свойства полученного материала, в отличие от широко используемые органические пероксидов [81,82].

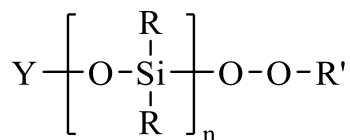


Рисунок 1.61. Пероксисилоксаны.

В формуле заместитель R представляет собой алкильную или арильную группу; n – целое число, большее 1; R' – третичная алкил-группа; Y представляет собой водород или алкокси-группу.

Использование таких пероксисилоксанов, как α,ω -ди-*трет*-бутилпероксиолигодиметилсилоксан и др., в смесях с полисилоксанами продемонстрировало заметное увеличение эластичности вулканизатов, сопротивления раздиру и прочностных характеристик (значительное увеличение относительного удлинения – в 2-3 раза), а также улучшению адгезии к металлическим поверхностям (в 3 раза). Кроме того, у таких материалов наблюдалось меньшее падение физико-механических свойств после старения [81,82].

1.3.2 F Влияние добавления силиконовых гидридов

Показано [54], что добавление гидридов кремния и органических пероксидов к винил-содержащим поперечно сшиваемым полиорганосилоксанам непосредственно влияет на скорость отверждения вулканизирующегося полисилоксана. Поскольку водород, связанный с кремнием, окисляется на много быстрее и при более низких температурах, чем метильный радикал, таким способом достигались более селективное окисление и более низкая температура отверждения [4]. При этом рекомендуются [54] к использованию полиметилгидросилоксан (ОГС) (а) и его сополимеры (б) с содержанием др. заместителей, не превышающих 10 мас. % от общего числа звеньев, а также и циклические олигосилоксаны (с) (тримеры, тетрамеры, пентамеры и гексамеры), где по крайней мере два заместителя являются гидридными (см. рис. 1.62).

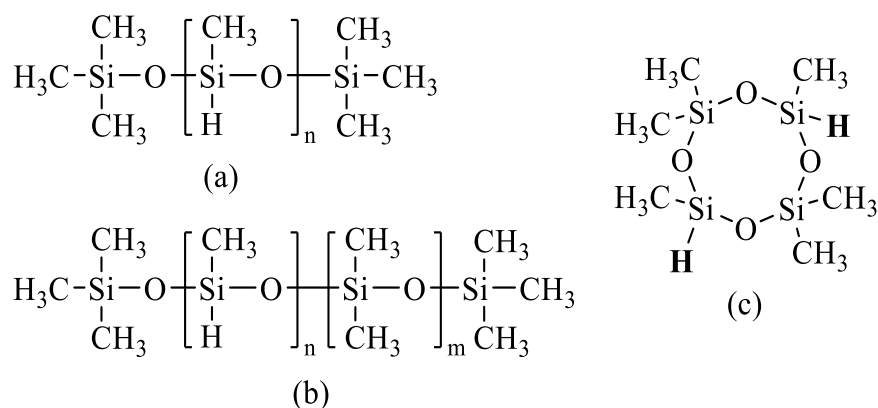


Рисунок 1.62. Силиконовые гидриды.

В некоторых источниках [3,83] указывается, что органические пероксиды, в частности ДТБП, способны инициировать реакцию радикального гидросилирования. Вероятно, эффект ускорения вулканизации винил-содержащих полисилоксанов при добавлении силиконовых гидридов можно объяснить участием такого процесса в образовании сшивок.

Таким образом, для улучшения эксплуатационных свойств полисилоксанов проводят их вулканизацию как каталитическим гидросилированием, так и перекисной вулканизацией с использованием широкого спектра органических пероксидов. Вулканизация позволяет получать различные сшитые силиконовые материалы с улучшенными механическими свойствами, т.е. способными оставаться эластичным и прочными в ши-

роком диапазоне температур. Использование некоторых кремнийорганических пероксидов позволяет получать силиконовые вулканизаты с улучшенными механическими характеристиками и адгезией к металлам.

1.4 Свойства ферроценилсодержащих полисилоксанов

Данных по свойствам ферроценилсодержащих полисилоксанов в литературе крайне мало. Так, получены некоторые ферроценилсодержащие олиго- и полисилоксанов [16–18,20,23,35], обладающих редокс-свойствами. Это было доказано с помощью циклической вольтамперометрии (см. рис. 1.63, 1.64).

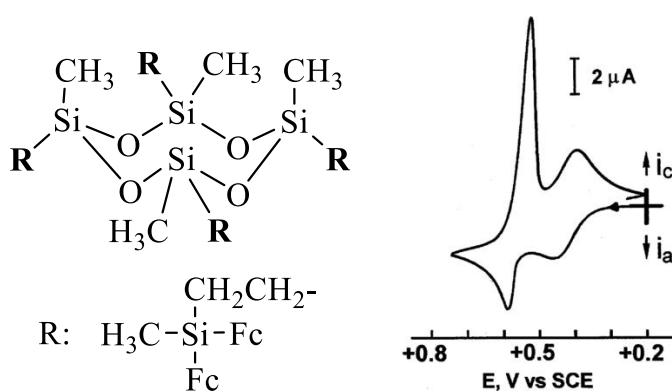


Рисунок 1.63. Формула ферроценилсодержащего циклосилоксана и его циклическая вольтамперограмма (в CH₂Cl₂, 100 мВ/с, вращающийся дисковый Pt-электрод) [35].

Известно [51], что термостойкость полисилоксанов повышается при введении в них соединений железа: оксидов железа (III), некоторых солей железа (оксалатов и др.). Термическую стабильность некоторых ферроценилсодержащих полисилоксанов [17,18,20,23] исследовали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА), проводимым на воздухе. Показано [17,18,20,23], что включение ферроценовых фрагментов в полисилоксаны значительно улучшает термическую стабильность полисилоксанов по сравнению с их синтетическими предшественниками, не содержащими ферроцена в своей структуре (например, см. рис. 1.64).

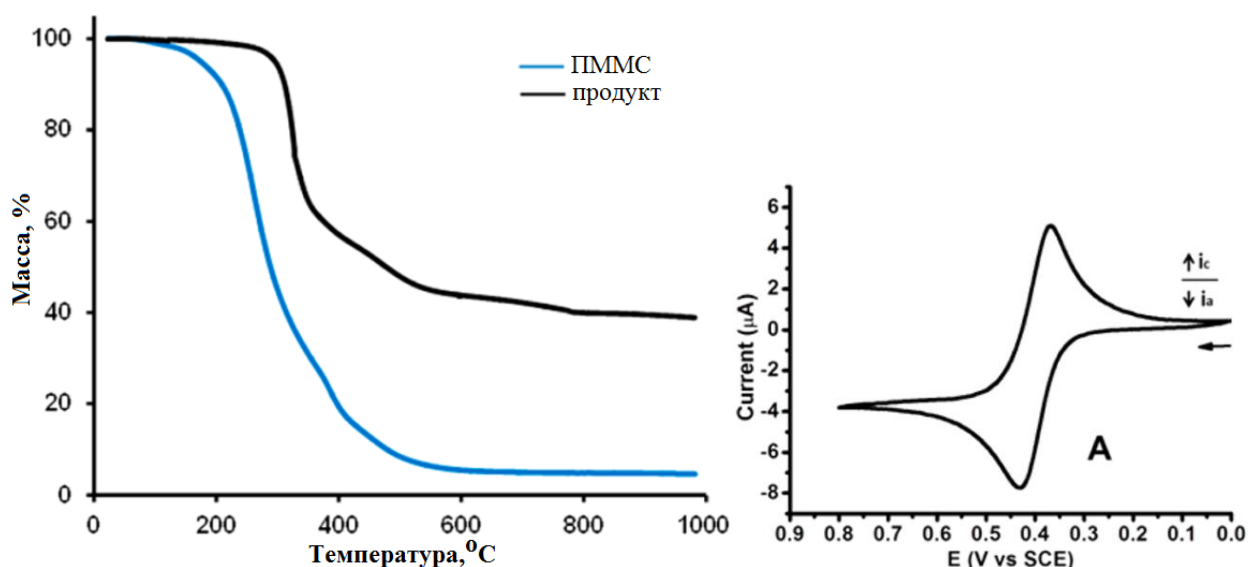


Рисунок 1.64. Кривые ТГА для ПММС и полученного из него ферроценилсодержащего полисилоксана (слева), циклическая вольтамперограмма продукта (в CH_2Cl_2 , содержащем 0.1 М $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$; $\nu = 100$ мВ/с, справа) [18].

В работах [20,23] отмечают небольшое повышение стабильности к термоокислению в случае ферроценилсодержащих полисилоксанов, имеющих фенильные заместители.

Таким образом, введение ферроцена в полисилоксан дает возможность получать полимеры, с редокс-свойствами и повышенной термической стабильностью.

1.5 Заключение к литературному обзору

Силиконовые сополимеры сочетают уникальные свойства полисилоксана такие, как превосходная низкотемпературная гибкость, высокая газопроницаемость, низкая поверхностная энергия и биосовместимость с механической прочностью органических блоков, предлагают широкий диапазон возможных применений. С начала XXI века наблюдается научный и прикладной интерес к металлоценовым сополимерам и олигомерам, в частности к различным ферроценилсодержащим кремнийорганическим соединениям.

Выделяют две стратегии синтеза ферроценилсодержащих силиконовых сополимеров. Первая стратегия предусматривает непосредственное введение органических фрагментов в основную полимерную цепь путём сополимеризации мономеров, либо поликонденсацией бифункциональных мономеров. А вторая стратегия заключается в

модификации полисилоксана присоединением ферроценильных групп в качестве боковых заместителей полисилоксановой цепи. С этой целью используют реакции поликонденсации бифункциональных ферроценов с бифункциональными олигосилоксанами, каталитического гидросилирования, окислительного сочетания и гидротииолирования. Это подтверждает рост научного интереса к поиску новых методов синтеза ферроценилсодержащих полисилоксанов с целью получения электропроводящих или электроактивных органических полимеров с новыми уникальными свойствами. Поэтому получение различных ферроценилсодержащих силиконовых сополимеров полисилоксанов актуально и значимо.

С целью улучшения эксплуатационных свойств полисилоксанов проводят их вулканизацию как каталитическим гидросилированием, так и перекисной вулканизацией. В первом методе используют активные катализаторы на основе комплексов металлов платиновой группы таких, как катализатор Карстедта, а во втором – различные органические пероксиды. Вулканизация позволяет получать различные сшитые силиконовые материалы, способными оставаться эластичными и прочными в широком диапазоне температур.

У каждого из способов вулканизации есть свои преимущества и недостатки. Так, при вулканизации каталитическим гидросилированием образуются более прочные вулканизаты, наблюдается большая скорость сшивания, отсутствуют побочные продукты. Однако в этом случае используются дорогостоящие платиновые катализаторы и возможно их отравление различными примесями. Каталитическая вулканизация не предполагает приготовления вулканизуемых смесей заранее вследствие активности катализатора.

Одним из преимуществ перекисной вулканизации является возможность её проведения при нагревании, что уже даёт возможность приготовления вулканизуемых смесей заранее. Однако перекиси пожаро- и взрывоопасны. Для перекисной вулканизации требуется большее количество вулканизирующего агента, в процессе вулканизации, как правило, образуются токсичные побочные продукты и образуются менее прочные вулканизаты по сравнению с каталитическим гидросилированием. В связи с наличием некоторых преимуществ кремнийорганических пероксидов перед традиционными органическими пероксидами во втором методе предлагается их использование в качестве

сшивающих агентов. Согласно литературным данным они позволяют получать силиконовые вулканизаты с улучшенными механическими характеристиками и адгезией к металлам.

Целью данной работы является разработка методов и подходов к получению ферроценилсодержащих полисилоксанов и создание на их основе полимерных материалов с улучшенными физико-химическими характеристиками.

Задачами работы являются:

1. синтез ферроценилсодержащих полисилоксанов двумя методами: радикальной сополимеризацией и каталитическим гидросилированием;
2. получение сшитых ферроценилсодержащих материалов путём вулканизации с использованием кремнийорганических пероксидов и каталитического гидросилирования;
3. исследование механических и термических характеристик полученных полимерных продуктов.

2. Экспериментальная часть

2.1 Химические реагенты

В работе использовались: α,ω -ди(триметилсилокси)полидиметилсилоксан (ПДМС-а, $M_n = 51900$, $M_w = 97300$, реактив фирмы «Aldrich», США), α,ω -ди(тривинилсилокси)полидиметилсилоксан (ПДМС-б, $M_n = 33000$, $M_w = 80000$, вязкость $\eta = 106$ П, 0.5 wt% $-\text{CH}=\text{CH}_2$, ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург, Россия), α,ω -ди(тривинилсилокси)полидиметилсилоксан низкой вязкости (ПДМС-с, $M_n = 21000$, $M_w = 36000$, вязкость $\eta = 10$ П, 2.60 wt% $-\text{CH}=\text{CH}_2$, ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург, Россия), α,ω -ди(триметилсилокси)полиметилгидросилоксан (ОГС, $M_n = 2450$, реактив фирмы «Aldrich», США), 0.1 М раствор катализатора Карстедта в α,ω -ди(винилдиметилсилокси)полидиметилсилоксане (реактив фирмы «Aldrich», США), дибензоилпероксид (ДБП, кафедра химии высокомолекулярных соединений, Институт химии СПбГУ), азобисизобутиронитрил (AIBN, ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург, Россия); 17,17-диметил-7,8,15,16,18,19-гексаокса-17-силадиспиро-[5.2.5⁹.5⁶]нонадекан (КП1), 17,17-диэтил-7,8,15,16,18,19-гексаокса-17-силадиспиро-[5.2.5⁹.5⁶]нонадекан (КП2), 17-метил-17-пропил-7,8,15,16,18,19-гексаокса-17-силадиспиро[5.2.5⁹.5⁶]нонадекан (КП3) и 17,17-дифенил-7,8,15,16,18,19-гексаокса-17-силадиспиро[5.2.5⁹.5⁶]нонадекан (КП4) (все пероксиды ИОХ РАН, Москва, лаборатория член-корреспондента РАН А.О. Терентьева); 1-изопропенил-1'-[пиридил-2]-ферроцен и 1-изопропенил-1'-[акридин-9-ил]-ферроцен (УрФУ, лаборатория О.Н. Чупахина); моноацетилферроцен, аланат лития, безводный сульфат меди (II), *цис*-дихлородифенилацетонитрилплатина(II) (реактивы кафедры физической органической химии, Институт химии СПбГУ); гидрохинон (кафедра химии высокомолекулярных соединений, Институт химии СПбГУ) и растворители (кафедра физической органической химии, Институт химии СПбГУ) – диэтиловый эфир, толуол, дихлорметан, хлороформ, этанол. Винилферроцен был получен по известным методикам [26,84].

2.2 Получение ферроценилсодержащих полисилоксанов

2.2.1 Синтез 1-ферроценилэтанола

В круглодонную колбу, предварительно продутую аргоном и снабжённую обратным холодильником, мешалкой и термометром, помещают 1 г моноацетилферроцена (4.39 ммоль) и 10 мл сухого диэтилового эфира. Колбу с реакционной смесью охлаждают до 0°C с помощью ледяной бани. К смеси добавляют 416 мг аланата лития (10.96 ммоль) при постоянном перемешивании. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 3 часов, постоянно перемешивая и продувая аргоном. Смесью охлаждают до 0°C с помощью ледяной бани. В систему по каплям добавляют 40 мл дистиллированной воды для ликвидации остатков аланата лития. В колбу приливают 75 мл диэтилового эфира и отделяют органический слой. Оставшийся продукт 2 раза экстрагируют 50 мл порциями диэтилового эфира из водного слоя. Органические слои объединяют и высушивают над сухим сульфатом натрия. Раствор отфильтровывают, а диэтиловый эфир отгоняют с помощью роторного испарителя. Продукт перекристаллизовывают из гексана и оставляют сушиться на сутки.

Выход: 0.76 г (76%). ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ_{H} , м.д.): 1.46 (д., 3H, $\text{C}\underline{\text{H}}_3$), 1.85 (д., 1H, $\underline{\text{O}}\text{H}$), 4.19 (т., 2H, *мета*-протоны кольца $\text{C}_5\underline{\text{H}}_4$), 4.22 (с., 5H, протоны кольца $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$), 4.24 (м., 2H, *орто*-протоны кольца $\text{C}_5\underline{\text{H}}_4$), 4.57 (м., 1H, $\text{C}\underline{\text{H}}(\text{OH})\text{CH}_3$), 7.28 (с., $\text{C}\underline{\text{H}}\text{Cl}_3$).

2.2.2 Синтез винилферроцена

В круглодонную колбу, предварительно продутую аргоном и снабжённую обратным холодильником, мешалкой и термометром, помещают 760 мг 1-ферроценилэтанола (3.30 ммоль), 12.9 мг безводного сульфата меди (II) (0.08 ммоль), 5 мг гидрохинона (0.045 ммоль) и 10 мл сухого толуола. Смесью кипятят в течение 2 ч при 110°C в атмосфере аргона. Раствор отфильтровывают, а толуол отгоняют с помощью роторного испарителя. Продукт очищают на нейтральной колонке, заполненной оксидом алюминия (элюент – петролейный эфир), перекристаллизовывают из гексана и оставляют сушиться на сутки.

Выход: 0.59 г (78%). ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ_{H} , м.д.): 4.12 (с., 5H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$), 4.23 (т., 2H, *мета*-протоны кольца $\text{C}_5\underline{\text{H}}_4$), 4.38 (т., 2H, *орто*-протоны кольца $\text{C}_5\underline{\text{H}}_4$), 5.05

(д.д., 1H, *цис*-CH₂=CH), 5.36 (д.д., 1H, *транс*-CH₂=CH), 6.48 (м., 1H, CH₂=CH), 7.28 (с., CHCl₃).

2.2.3 Синтез α,ω-триметилсилокси(полиметилгидросилоксан-со-полиметил(2-ферроценилэтил)силоксан (ФГС)

В круглодонную колбу, предварительно продутую аргоном и снабжённую мешалкой, помещают 403 мг винилферроцена (1.9 ммоль), 245 мг полиметилгидросилоксана (ОГС) (0.1 ммоль, M_n=2450 г/моль), 0.5 мг катализатора *цис*-[PtCl₂(NCCCH₂Ph)₂] и 10 мл дихлорметана. Реакционную смесь выдерживают при перемешивании 48 ч при 30°C. Растворитель отгоняют с помощью роторного испарителя. Продукт очищают от катализатора путём переосаждения (центрифугирования) последнего из хлороформа, в котором катализатор нерастворим. Хлороформ отгоняют с помощью роторного испарителя, продукт промывают этанолом для удаления незначительных остатков непрореагировавшего винилферроцена. Этанол отгоняют с помощью роторного испарителя.

ОГС берут в избытке таким образом, чтобы 50% гидридных групп Si-H осталось непрореагировавшим.

Выход: 0.58 г (90%). ЯМР ¹H ФГС (400 МГц, CDCl₃, δ_H, м.д.): 0.00 (шир. м., CH₃), 1.10–1.20 (шир., -CH₂-), 2.23 (шир., -CH₂-), 3.90–4.00 (шир., C₅H₅), 4.10 (шир. м., *мета*-протоны кольца C₅H₄), 4.30 (шир. м., *орто*-протоны кольца C₅H₄), 4.75 (шир., Si-H). ЯМР ¹³C ФГС (100 МГц, CDCl₃, δ_C, м.д.): 0.00–1.40 (шир. сигналы CH₃-), 14.00 (≡SiCH₂CH₂Fc), 22.80 (≡SiCH₂CH₂Fc), 67.10 (C³ и C⁴ у C₅H₄-кольца), 67.50 (C² и C⁵ у C₅H₄-кольца), 68.40 (C₅H₅-кольцо), 91.80 (C¹ у C₅H₄-кольца). ЯМР ²⁹Si ФГС (80 МГц, CDCl₃, δ_{Si}, м.д.): -35(с, -(CH₃)SiH-O-), -22 (с, -(CH₃)Si(CH₂CH₂Fc)-O-), 10 (с, концевые (CH₃)₃Si-).

ЯМР ¹H ОГС (400 МГц, CDCl₃, δ_{Si}, м.д.): 0.16 (с, концевые CH₃), 0.24 (с, шир., -SiH(CH₃)-O-), 4.75 (с, Si-H). ЯМР ¹³C ОГС (100 МГц, CDCl₃, δ_C, м.д.): 0.00–1.45 (шир. сигналы CH₃-). ЯМР ²⁹Si ОГС (80 МГц, CDCl₃, δ_{Si}, м.д.): -35(с, -(CH₃)SiH-O-), 10 (с, концевые (CH₃)₃Si-).

2.2.4 Синтез α,ω -триметилсилокси(полиметилгидросилоксан-*co*-полиметил(2-(1'-азинил-ферроценил)пропил)силоксанов

В круглодонную колбу, предварительно продутую аргоном и снабжённую мешалкой, помещают 1.16 ммоль 1-изопропенил-1'-азинилферроцена (352 мг 1-изопропенил-1'-[пиридин-2-ил]ферроцена или 468 мг 1-изопропенил-1'-[акридин-9-ил]ферроцена), 150 мг ОГС (0.061 ммоль, $M_n=2450$ г/моль), 0.5 мг катализатора *cis*-[PtCl₂(NCCCH₂Ph)₂] и 10 мл дихлорметана. Реакционную смесь выдерживают при перемешивании 72 ч при 30°C. Растворитель отгоняют с помощью роторного испарителя. Продукт очищают от катализатора путём переосаждения (центрифугирования) последнего из хлороформа, в котором катализатор нерастворим. Хлороформ отгоняют с помощью роторного испарителя, продукт промывают этанолом. Этанол отгоняют с помощью роторного испарителя.

ОГС берут в избытке таким образом, чтобы 50% гидридных групп Si-H осталось непрореагировавшим.

Выход α,ω -триметилсилокси(полиметилгидросилоксан-*co*-полиметил(2-(1'-[пиридин-2-ил]ферроценил)пропил)силоксана: 0.36 г (72%). ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ_n , м.д.): 0.2 (бол. шир., CH₃-Si), 0.84 (шир., - CH(CH₃)-CH₂-), 1.23 (шир., -CH(CH₃)-CH₂-), 2.46 (шир., -CH(CH₃)-CH₂-), 3.56 (шир. м., ~2H протоны кольца C₅H₄), 4.3-4.5 (шир. м., ~6H, протоны колец C₅H₄ и C₅H₄-Py), 4.75 (бол. шир. с сателлитами по бокам, Si-H), 7.10 (шир., протон Py-кольца), 7.28 (с., CHCl₃), 7.40 (шир., протон Py-кольца), 7.65 (шир., протон Py-кольца), 8.60 (шир., протон Py-кольца).

Выход α,ω -триметилсилокси(полиметилгидросилоксан-*co*-полиметил(2-(1'-[акридин-9-ил]ферроценил)пропил)силоксана: 0.45 г (73%). ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ_n , м.д.): 0.2 (бол. шир., CH₃-Si), 0.84 (шир., - CH(CH₃)-CH₂-), 1.23 (шир., -CH(CH₃)-CH₂-), 2.48 (шир., -CH(CH₃)-CH₂-), 3.53 (шир. м., ~2H протоны кольца C₅H₄), 4.3-4.5 (шир. м., ~6H, протоны колец C₅H₄ и C₅H₄-Py), 4.75 (бол. шир. с сателлитами по бокам, Si-H), 7.28 (с., CHCl₃), 7.50 (шир., акридил. кольцо), 7.77 (шир., акридил. кольцо), 8.19 (шир., акридил. кольцо), 8.49 (шир., акридил. кольцо).

2.3 Вулканизация полисилоксанов

2.3.1 Методика проведения вулканизации по реакции гидросилирования

Вулканизацию ПДМС-б и ОГС проводят в присутствии катализатора Карstedта при комнатной температуре 20–25°C. Компоненты №1 и №2 в соотношении 1:1 по массе смешивают в алюминиевых чашках Петри. Концентрация катализатора Карstedта составляет $(1.0 \cdot 10^{-3} - 1.0 \cdot 10^{-5})$ моль/л.

Время вулканизации определяют как период времени от смешивания одинаковых количеств компонентов №1 и №2 при комнатной температуре до получения твёрдого вулканизата. Все эксперименты определения времён вулканизации проводились трижды для каждого образца.

Время жизни системы определяют как промежуток времени, за которое вязкость реакционной смеси увеличивается в два раза. [85]

Компонент №1: рассчитанные количества катализатора Карstedта, растворённые в α,ω -ди(винилдиметилсилокси)полидиметилсилоксане, добавляют к ПДМС-б, смесь перемешивают.

Компонент №2: ОГС добавляют к ПДМС-б в соотношении 1:14 по массе, смесь перемешивают.

Соотношение компонентов №1 и №2 в реакционной смеси составляет 1:1 по массе; концентрация катализаторов равна $(1.0 \cdot 10^{-3} - 1.0 \cdot 10^{-5})$ моль/л.

При использовании ферроценилсодержащего ФГС вместо ОГС методика аналогична, но используют другую пропорцию смеси полимера и ФГС в компоненте №2, при котором соотношение винильных групп $-\text{CH}=\text{CH}_2$ к гидридным Si-H составляет 1:3. В случае ФГС и ПДМС-б используется соотношение по массе 1:5.

Расчёты количеств компонентов смесей основываются на общих количествах концевых винильных групп в ПДМС-б, числе звеньев в Si-H в ОГС и среднечисловых молекулярных массах полимеров. Таким образом, найденное число молей винильных групп в ПДМС-б умножают на 3, а затем делят на число звеньев $-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ в ОГС (ФГС) и умножают на среднечисловую молекулярную массу ОГС (ФГС) для определения требуемой массы ОГС для введения в смесь.

2.3.2 Методика проведения перекисной вулканизации

Вулканизацию полисилоксанов ПДМС-а и ПДМС-б проводят в алюминиевых тиглях в присутствии вулканизующих агентов: ДБП, AIBN, КП1, КП2, КП3 и КП4 при температурах 110 °С, 130 °С, 150 °С и 180 °С в термостате. Свежеприготовленные смеси сразу ставят в термостат. Концентрации пероксидов составляют 0.03–0.24 моль/л.

Время вулканизации определяют как период времени от начала помещения вулканизуемого образца в термостат при заданной температуре до получения твёрдого вулканизата.

Приготовление смеси для вулканизации ПДМС-а: рассчитанные количества пероксида растворяют в ПДМС-а, смесь перемешивают до полного растворения пероксида. В случае с плохо растворимыми ДБП и КП4 необходим постепенный нагрев смеси до температуры вулканизации с целью их растворения.

Приготовление смеси для вулканизации ПДМС-б: рассчитанные количества пероксида растворяют в ПДМС-а, смесь перемешивают до полного растворения пероксида. В случае с плохо растворимыми ДБП и КП4 необходим постепенный нагрев смеси до температуры вулканизации с целью их растворения.

Приготовление смеси ПДМС-б и ОГС для вулканизации: ОГС добавляют к ПДМС-б в соотношении 3.5:100 по массе, добавляют рассчитанные количества пероксида, смесь перемешивают до полного растворения пероксида. В случае с плохо растворимыми ДБП и КП4 необходим постепенный нагрев смеси до температуры вулканизации с целью их растворения.

Приготовление смеси ПДМС-б и ФГС для вулканизации: ФГС добавляют к ПДМС-б в соотношении 1:5 по массе, добавляют рассчитанные количества пероксида, смесь перемешивают до полного растворения пероксида.

Компоненты ПДМС-б и ОГС (ФГС) берут в таком соотношении, чтобы отношение количества винильных групп $-\text{CH}=\text{CH}_2$ и гидридных Si-H было равно 1:3, т.е. аналогично соотношениям в каталитическом гидросилировании полисилоксанов.

После приготовления смесей для перекисной вулканизации реакционную смесь помещают в термостат, нагретый до необходимой температуры 110–180°С.

2.4 Методы исследования образцов

Спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si получены на приборе «Bruker» AC400 (400 МГц) для растворов в дейтерированном хлороформе при комнатной температуре.

Вулканизаты испытывали на растяжение (скорость 50 мм/мин) и сжатие (скорость 5 мм/мин) на универсальной испытательной машине Shimadzu EZ-L-5kN по 3 раза для каждого образца.

Термогравиметрические исследования производились на приборе NETZSCH TG 209F1 Libra TGA209F1D-0024. Образец вулканизата массой 6 мг помещали в тигель из оксида алюминия Al_2O_3 , который затем нагревали на воздухе от 30 до 1000 °C со скоростью 10°C/мин.

3. Обсуждение результатов

3.1 Синтез ферроценисодержащих полисилоксанов

В настоящей работе были использованы две стратегии синтеза ферроценилсодержащих силиконовых сополимеров: непосредственного введения ферроценовых фрагментов в основную полимерную цепь путём сополимеризации и модификации полисилоксана присоединением ферроценильных групп в качестве боковых заместителей полисилоксановой цепи.

На первом этапе работы был получен сам винилферроцен из приобретённого ранее моноацетилферроцена по стандартным методикам [26,84] в две стадии (см. рис. 3.1). Реакция восстановления моноацетилферроцена была проведена с помощью избытка аланата лития в среде диэтилового эфира в атмосфере аргона при комнатной температуре в течение 3 часов. Продукт реакции – 1-ферроценилэтанол – был перекристаллизован из концентрированного раствора в гексане в течение 24 часов в холодильнике при -18°C . Выход продукта составил 76%. 1-ферроценилэтанол был подвергнут дегидратации с использованием безводного сульфата меди (II) в толуоле при температуре его кипения (110°C) в атмосфере аргона в течение 2 часов. Продукт – винилферроцен – был очищен на нейтральной колонке, заполненной оксидом алюминия и перекристаллизован из концентрированного раствора в гексане в течение 24 часов в холодильнике при -18°C , а затем высушен в течение суток. Выход винилферроцена составил 78%.

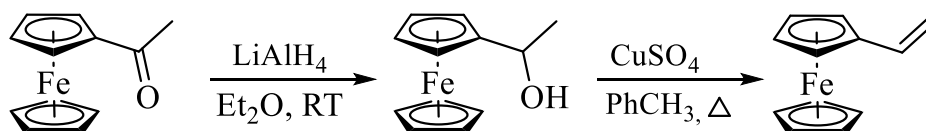


Рисунок 3.1. Получение винилферроцена.

Спектральные характеристики (ЯМР ^1H и ^{13}C -спектры) соответствовали предполагаемой структуре. Полученный продукт использовался для получения ферроценилсодержащих полисилоксанов.

При проведении радикальной сополимеризации винилферроцена с ПДМС-с (см. рис. 3.2) с использованием AIBN в качестве инициатора были получены олигомерные продукты с очень низкими выходами. Реакцию проводили в течение 24 часов при 70°C

в инертной атмосфере аргона с использованием бензола в качестве растворителя. Получившееся масло было выделено, промыто этанолом и проанализировано методом ЯМР ^1H -спектроскопии. В результате была обнаружена смесь подавляющего количества исходных ПДМС-с и винилферроцена, а также олигомерных продуктов винилферроцена, что, вероятно, указывает на невозможность сополимеризации винилферроцена и ПДМС-с вследствие совершенно разной природы реагентов.

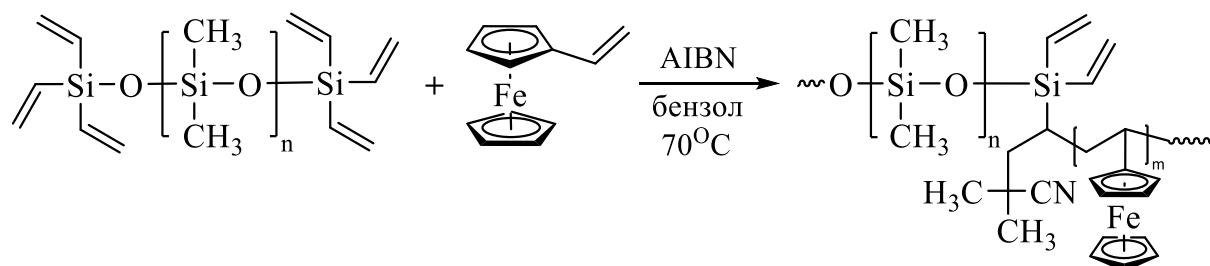


Рисунок 3.2. Радикальная сополимеризация винилферроцена и ПДМС-с.

Поскольку азинильные производные ферроценов нашли применение в высокоэффективных иницирующих системах радикальной полимеризации виниловых мономеров [86], аналогично были предприняты попытки сополимеризовать азинильные производные изопрופןилферроценов (см. рис. 3.3) с ПДМС-с в тех же условиях. В результате получались смеси олигомерных продуктов изопрופןилферроценов с очень низкими выходами и подавляющего количества исходных реагентов.

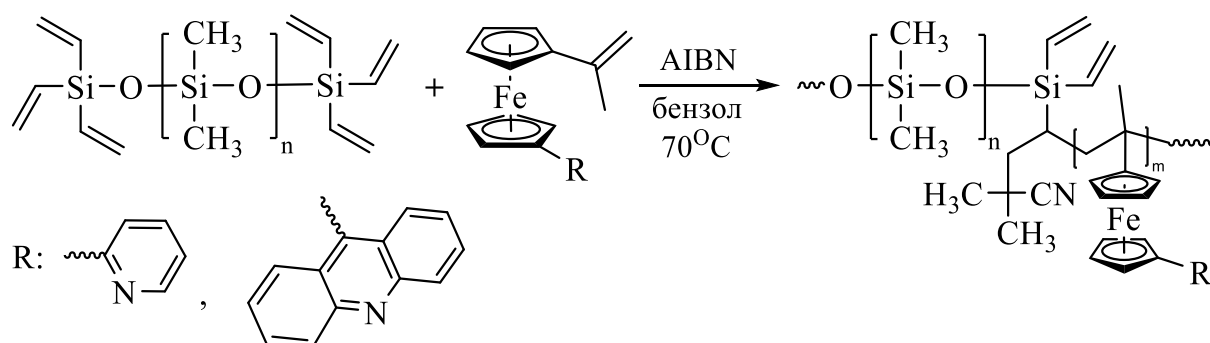


Рисунок 3.3. Радикальная сополимеризация азинильных производных изопрופןилферроценов и ПДМС-с.

Поэтому был осуществлён второй подход получения ферроценилсодержащего полисилоксана согласно второй стратегии синтеза силиконовых сополимеров. Введение ферроцена в качестве боковых заместителей в полисилоксан осуществляли каталитическим гидросилированием винилферроцена полиметилгидросилоксаном (ОГС) при температуре 30°C в атмосфере аргона в течение 48 часов. В качестве катализатора использовалась *цис*-дихлородифенилацетонитрилплатина(II) (см. рис. 3.4). ОГС был взят в избытке таким образом, чтобы 50% гидридных групп Si-H осталось непрореагировавшим для возможности дальнейшего участия продукта в реакциях каталитического гидросилирования и перекисной вулканизации. Продукт реакции (ФГС) был выделен и отчищен от катализатора (*цис*-дихлородифенилацетонитрилплатины(II)) путём растворения полученного ФГС в хлороформе с последующим переосаждением катализатора методом центрифугирования, поскольку катализатор нерастворим в последнем. ФГС представлял собой тёмно-коричневой масло. Выход реакции составил 90%.

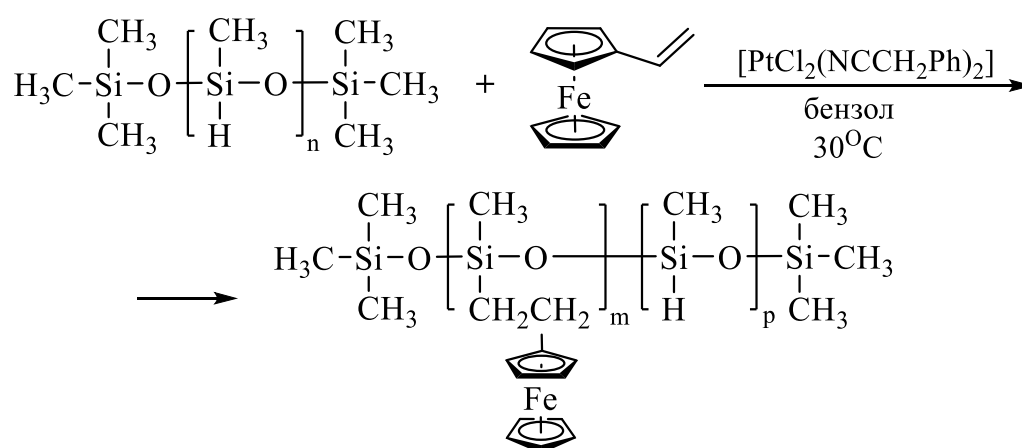


Рисунок 3.4. Реакция между винилферроценом и ОГС.

За протеканием реакции следили ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si -спектроскопией. Контроль прохождения реакции проводился по исчезновению характерных сигналов олефиновых протонов в ПМР-спектре (см. рис. 3.5). Присоединение Si-H к двойным связям алкена может быть как антимарковниковское (β -присоединение), так и по правилу Марковникова (α -присоединение). В ЯМР ^{13}C -спектрах продукта были обнаружены два новых сигнала при $\delta = 23$ м.д. ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{Si}$) и $\delta = 14$ м.д. ($-\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si}$), что указывает на преимущественно β -гидросилирование против правила Марковникова.

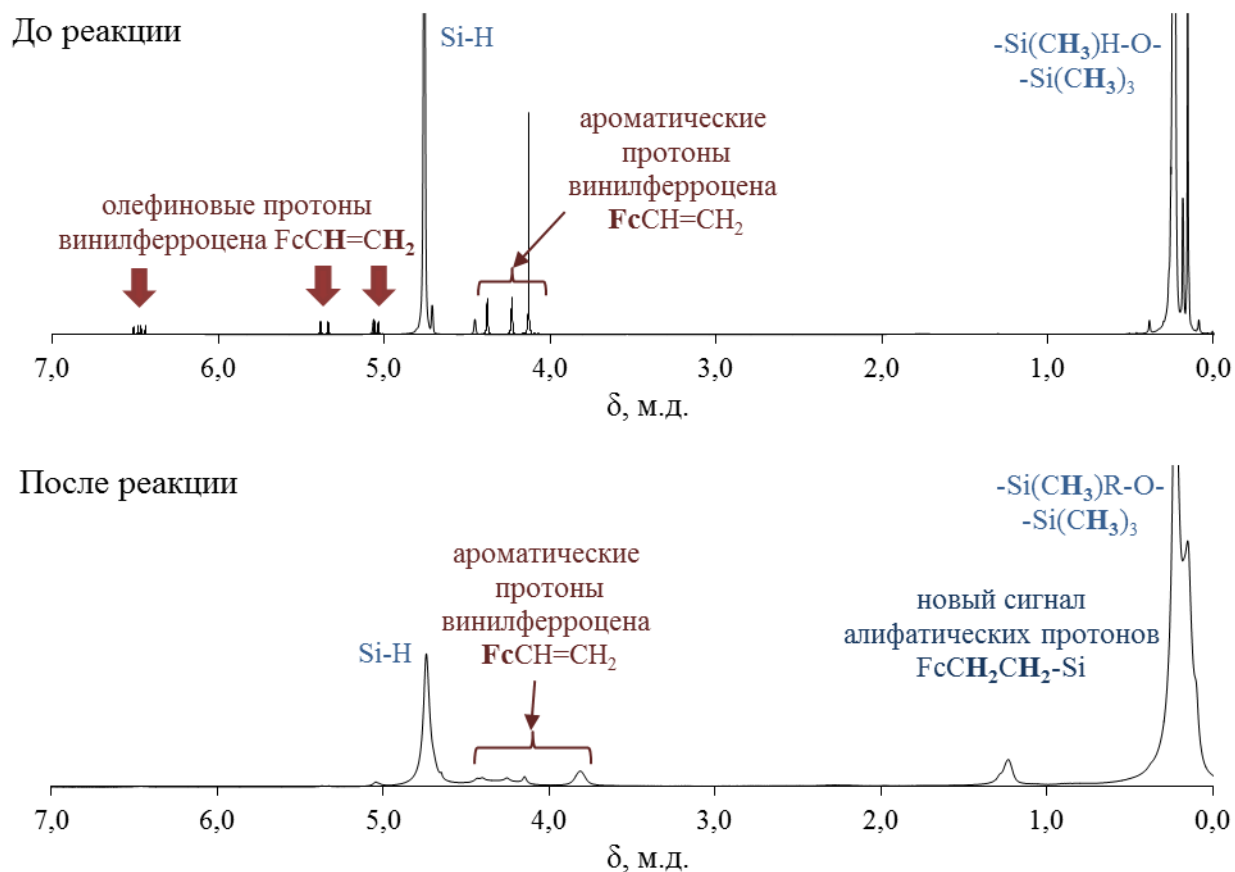


Рисунок 3.5. ПМР-спектры реакционной смеси до и после проведения реакции.

В ЯМР Si^{29} обнаружен новый сигнал при $\delta = -22$ м.д. ($-\text{CH}_2\text{SiCH}_3$), который относится к ядрам кремния при ферроценильном заместителе (см. рис. 3.6 и 3.7).

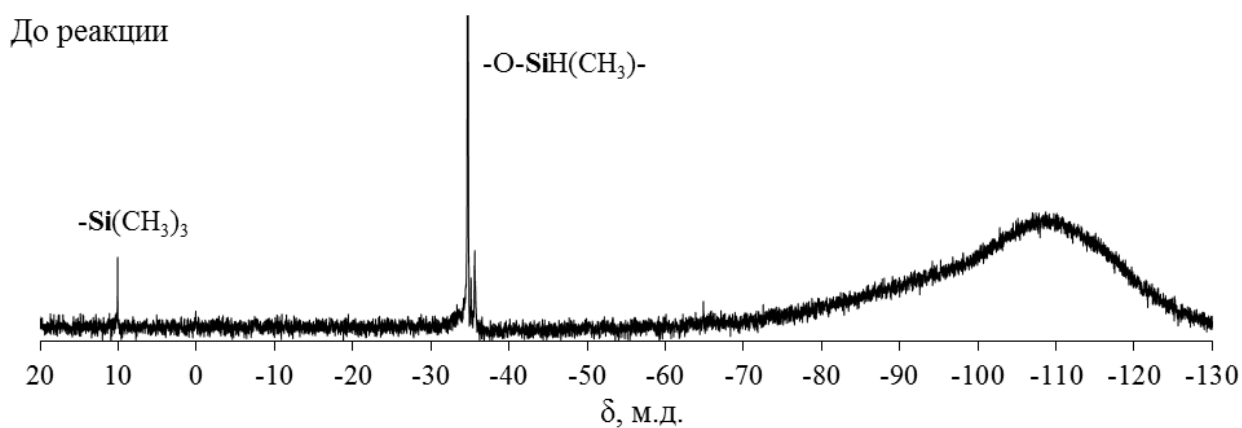


Рисунок 3.6. ЯМР ^{29}Si -спектр реакционной смеси до проведения реакции.

После реакции

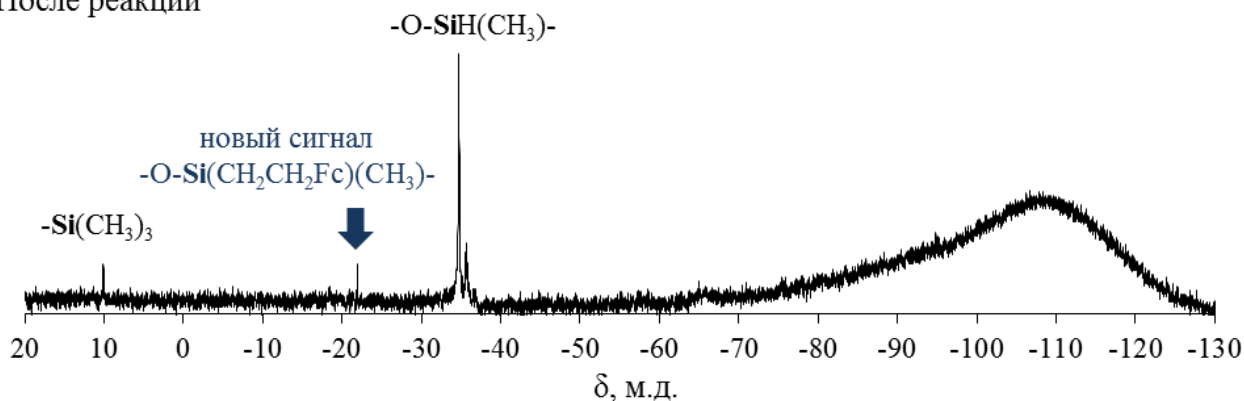


Рисунок 3.7. ЯМР ^{29}Si -спектры реакционной смеси спустя 48 часов проведения реакции.

Аналогичным образом были проведены реакции гидросилирования азинильных производных изопропенилферроцена в тех же условиях и мольных соотношениях (см. рис. 3.8). В качестве катализатора использовалась *цис*-дихлородифенилацетонитрил-платина(II). Аналогично были очищены и получены ферроценилсодержащие полисилоксаны с более низкими выходами – около 70%. Это может быть связано с азинильными заместителями у изопропенилферроценов, способных участвовать в каталитическом процессе.

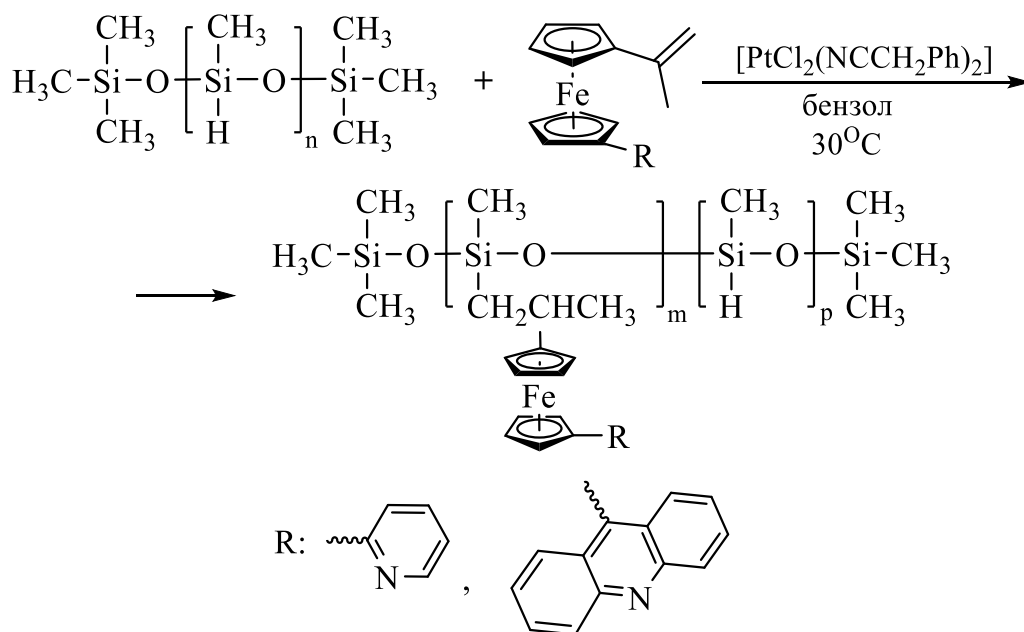


Рисунок 3.8. Реакции между азинильными производными изопропенилферроцена и ОГС.

3.2 Вулканизация ферроценилсодержащих полисилоксанов по каталитическому гидросилированию

На следующем этапе работы были получены ферроценилсодержащие и не содержащие ферроцен силиконовые вулканизаты (для сравнения) с помощью реакции каталитического гидросилирования полисилоксанов. В качестве исходных веществ для вулканизации использовались ПДМС-б, ОГС и ФГС (см. рис. 3.9). Смеси для вулканизации приготавливались таким образом, чтобы соотношение винильных групп к гидридным составляло 1:3. В качестве катализатора каталитического гидросилирования использовался катализатор Карстедта в концентрациях $1.0 \cdot 10^{-3}$ и $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Реакции вулканизации проводились согласно методике, описанной в экспериментальной части работы, при комнатной температуре.

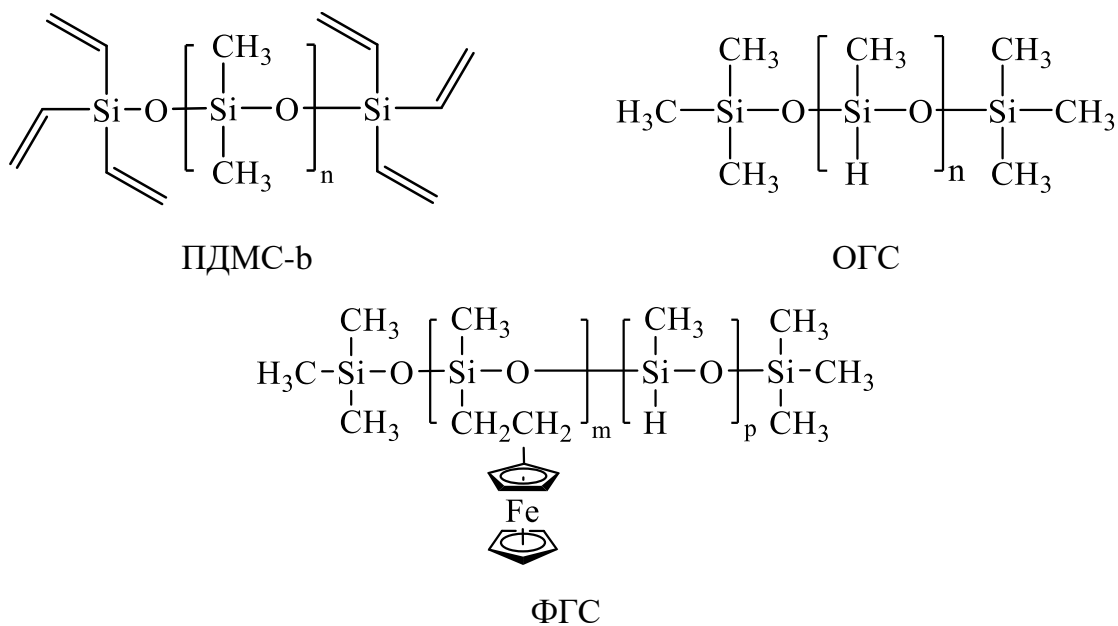


Рисунок 3.9. Исследованные (поли)силоксаны.

Проводился постоянный визуальный контроль за процессом вулканизации ПДМС-б, ОГС и ФГС по реакции гидросилирования в присутствии катализатора Карстедта. Время жизни ($\tau_{\text{жизн.}}$) и время вулканизации ($\tau_{\text{вулк.}}$) при комнатной температуре показаны в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Времена вулканизации ПДМС-б, ОГС и ФГС по реакции каталитического гидросилилирования.

Смесь для вулканизации	$C_{\text{катализатора, моль/л}}$	$\tau_{\text{жизн. при 25 }^{\circ}\text{C, мин}}$	$\tau_{\text{вулк при 25 }^{\circ}\text{C, мин}}$
ПДМС-б + ОГС	$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.7	6
ПДМС-б + ОГС	$1.0 \cdot 10^{-5}$	3	6 ч
ПДМС-б + ФГС	$1.0 \cdot 10^{-3}$	10	60
ПДМС-б + ФГС	$1.0 \cdot 10^{-5}$	12 ч	24 ч

Исследования показали, что времена вулканизации существенно изменяются в большую сторону при использовании ферроценилсодержащего ФГС в качестве силиконового гидрида. Это, вероятно, связано как с меньшим содержанием гидридных групп в ФГС по сравнению с ОГС, так и с возможным мешающим стерическим влиянием ферроценильных заместителей на скорость реакции (см. рис. 3.10).

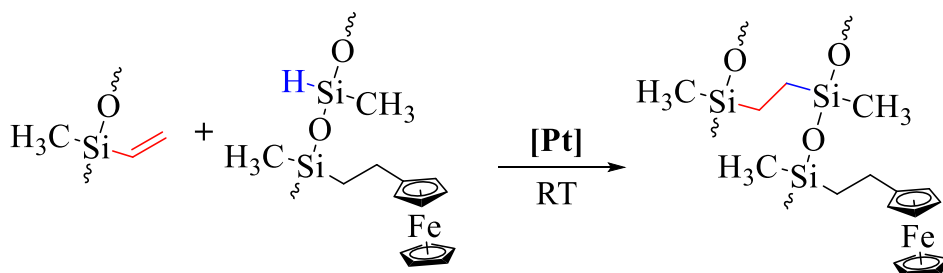


Рисунок 3.10. Реакция каталитического гидросилирования между ПДМС-б и ФГС.

[Pt] – катализатор Карstedта.

3.3 Перекисная вулканизация полисилоксанов

Перекисная вулканизация полидиметилсилоксанов (ПДМС-а и ПДМС-б) проводилась в присутствии силиконового гидрида и без него. В качестве силиконового гидрида использовался как полиметилгидридосилоксан (ОГС), так и ферроценилсодержащий ФГС (см. рис. 3.11).

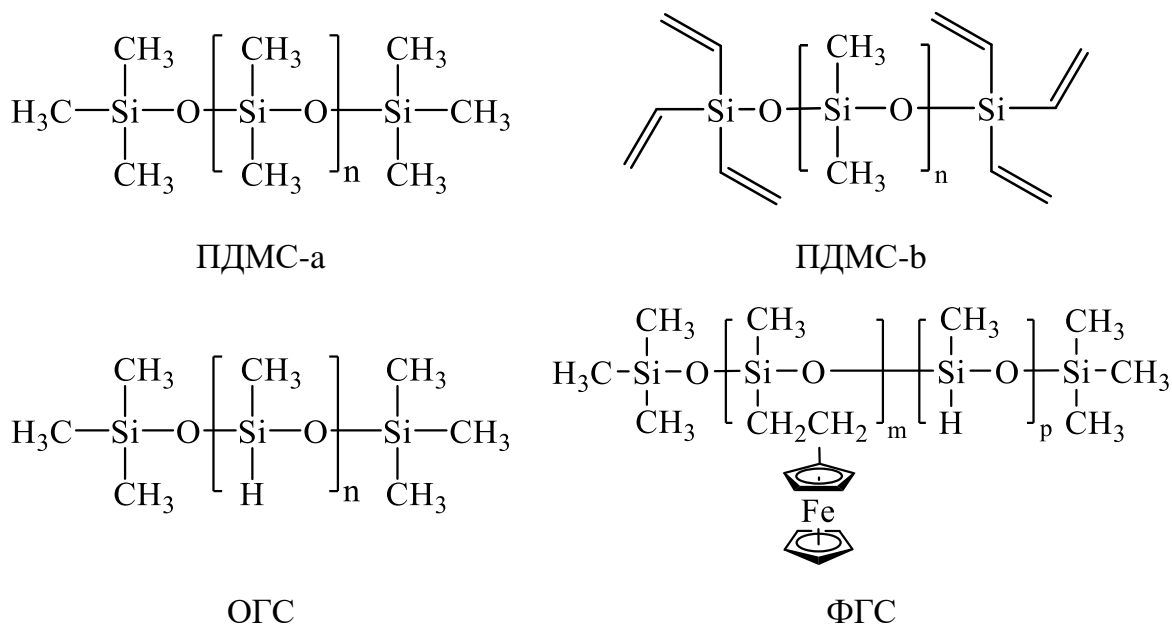


Рисунок 3.11. Исследованные (поли)силоксаны.

В качестве сшивающих агентов были использованы ДБП и следующие кремнийорганические пероксиды: КП1, КП2, КП3 и КП4 (см. рис. 3.12) при концентрациях 0.03–0.24 моль/л (1–8 мас. %) в интервале температур 110–180°C.

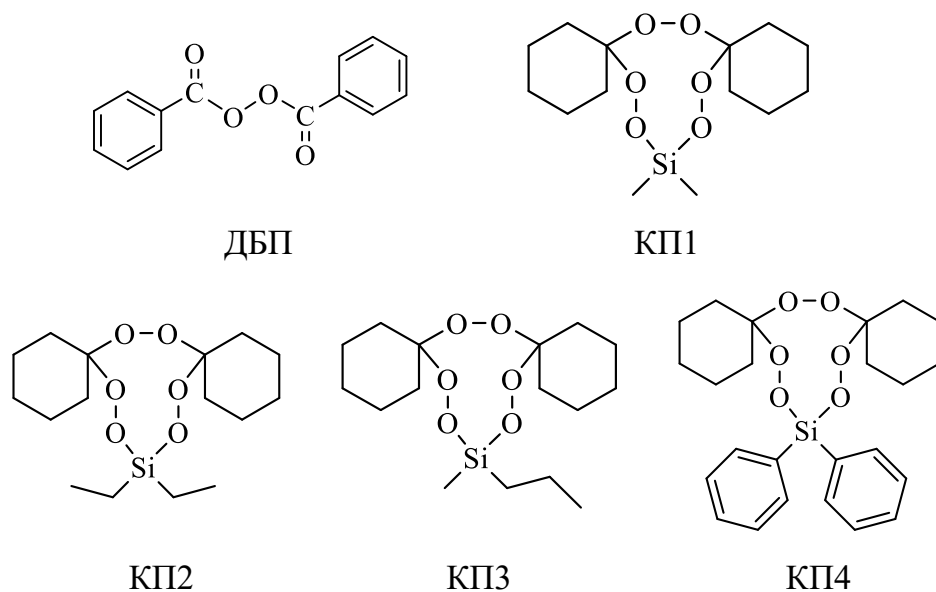


Рисунок 3.12. Пероксиды, используемые в перекисной вулканизации.

Смеси для перекисной вулканизации приготовили согласно методике, описанной в экспериментальной части работы. Смеси ПДМС-б и ОГС для вулканизации при-

готовавливались таким образом, чтобы соотношение винильных групп к гидридным составляло 1:3. За процессами перекисной вулканизации ПДМС-а, ПДМС-б и ОГС с применением вулканизующих агентов (см. рис. 3.12) проводили визуальный контроль. Времена вулканизации ($\tau_{\text{вулк}}$) при различных температурах и концентрациях показаны в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Времена вулканизации силиконовых смесей, не содержащих ферроценовые фрагменты.

Вулкани- зующий агент	Т, °С	Концентрация		Время вулканизации, $\tau_{\text{вулк}}$		
		% wt.	С, моль/л	ПДМС-б.	ПДМС-б + ОГС	ПДМС-а
ДБП	110	1	0.04	13 ч	7 ч	17 ч
		3	0.15	2 ч	30 мин	4 ч
		5	0.20	25 мин	15 мин	50 мин
		7	0.29	10 мин	10 мин	40 мин
	130	1	0.03	25 мин	20 мин	40 мин
		3	0.15	10 мин	5 мин	10 мин
		5	0.20	<5 мин	<5 мин	5 мин
	150	1	0.04	<5 мин	<5 мин	<5 мин
КП1	110	7	0.22	-	-	-
	150	1	0.03	-	11.5 ч	-
		3	0.09	13.5 ч	5 ч	-
		5	0.15	5 ч	2 ч	-

	180	7	0.22	1.5 ч	1 ч 15 мин	-
		1	0.03	9.5	5.5 ч	-
		3	0.09	2 ч 45 мин	1 ч 15 мин	-
		5	0.15	1 ч 45 мин	1 ч	-
		7	0.22	1 ч	45 мин	- Загустел (10 ч)
КП2	150	3	0.09	13.5 ч	3.5 ч	-
		5	0.15	6 ч	2.5 ч	-
		7	0.21	2 ч	1 ч 45 мин	-
	180	1	0.03	-	11 ч	-
		3	0.09	8 ч	2 ч 45 мин	-
		5	0.15	4.5 ч	2	-
		7	0.21	1 ч 45 мин	1.5 ч	- Загустел (10 ч)
	180	1	0.03	-	-	-
		3	0.09	-	-	-
		5	0.15	-	24 ч	-
		7	0.21	12 ч	7 ч	-
КП4	180	7	0.16	-	-	-
		9	0.20	-	-	-

Исследования показали, что времена вулканизации существенно изменяются в зависимости от вулканизирующего агента. Как и ожидалось [40,50,52], ДБП продемонстрировал свою универсальность в плане способности вулканизовать различные полидиметилсилоксаны – как с винильными группами, так и без них, и предпочтительно по механизму «метил-метил». Экспериментально показано, что наличие винильных групп в макромолекулах ПДМС-в способствует ускорению процесса перекисной вулканизации. Это обусловлено наличием дополнительных процессов образования поперечных межмолекулярных связей по механизму «метил-винил». При температурах ниже 110^оС ДБП продемонстрировал свою низкую активность в вулканизации ПДМС-а и ПДМС-в, а при температурах выше 130^оС, наоборот, ДБП оказался активен: времена вулканизации полисилоксанов были меньше 5–10 минут при любых концентрациях пероксида. При высоких температурах (130 ^оС и выше) и высоких концентрациях (более 5–7 мас. %) образовывались сильно вспененные вулканизатов вследствие выделения газообразных продуктов (СО₂ и др.) при разложении ДБП.

Времена вулканизации полисилоксанов сильно зависят от концентрации ДБП в исходной смеси (см. таблицу 3.2 и рис. 3.13). При концентрациях порядка 0.15 моль/л (3 мас. %) наблюдается значительное уменьшение времени вулканизации смесей, а дальнейшее увеличение концентрации ДБП уже не сильно сказывается на скорости процесса. Ускорение процесса вулканизации было зафиксировано при добавлении ОГС к ПДМС-в (см. таблицу 3.2 и рис. 3.13) в соотношении, аналогичном каталитическому гидросилированию, особенно при небольших концентрациях пероксида (не более 0.09 моль/л) и более низких температурах.

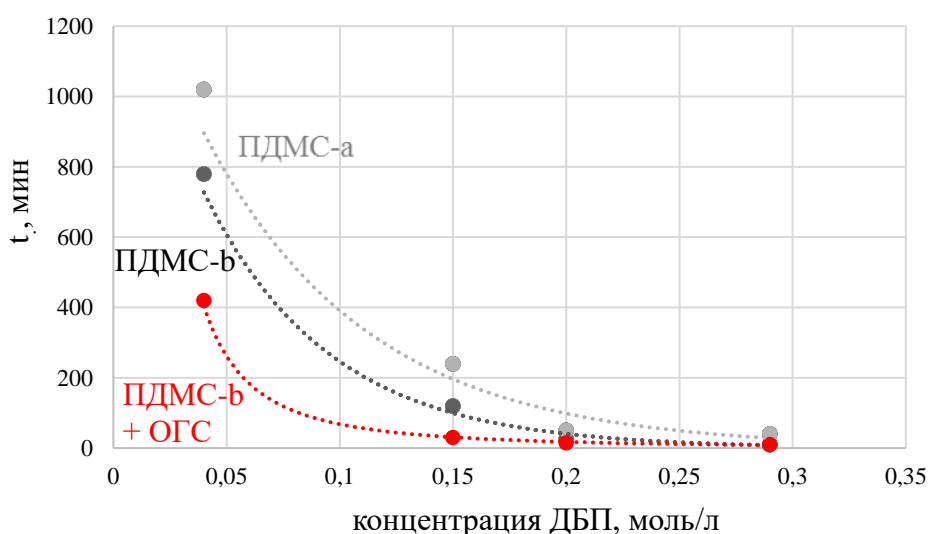


Рисунок 3.13. Изменение времён вулканизации с ростом концентрации ДБП.

Таким образом, приемлемый температурный диапазон вулканизации полидиметилсилоксанов, содержащих ДБП, лежит в пределах 110–130°C. Среди недостатков ДБП следует отметить образование легколетучих и газообразных продуктов разложения, а также заметное пожелтение вулканизатов. ДБП растворяется в ПДМС-а и ПДМС-б лишь при нагревании до 100°C при тщательном перемешивании.

Одной из задач работы является сведение к минимуму недостатков перекисной вулканизации, применяя новые пероксиды КП1, КП2, КП3 и КП4 (табл. 3.3) в качестве источников свободных радикалов для вулканизации, т.е. сшивки полисилоксанов в диапазоне температур от 60 до 180 °С. Эксперименты по вулканизации показали (см. таблицу 3.2), что такие кремнийорганические пероксиды являются винил-селективными, т.е. они способны вулканизовать только винил-содержащие полисилоксаны (ПДМС-б) по механизму «метил-винил» в большей степени. Рабочий температурный диапазон у таких пероксидов оказался аналогичным диалкилпероксидам, т.е. вулканизация ПДМС-б с применением данных пероксидов оказалась возможной только при температурах 150 °С и выше.

Таблица 3.3. Некоторые свойства кремнийорганических пероксидов.

Пероксид	Агрегатное состояние	Растворимость в ПДМС-б
КП1	твёрдый	Растворимы при тщательном перемешивании при комнатной температуре
КП2	твёрдый	
КП3	жидкий	Хорошо растворим
КП4	твёрдый	Нерастворим. Растворим только при нагревании смеси до 100 °С и выше

Выяснено, что активность кремнийорганических пероксидов в вулканизации винил-содержащих полисилоксанов различна (см. рис. 3.14).

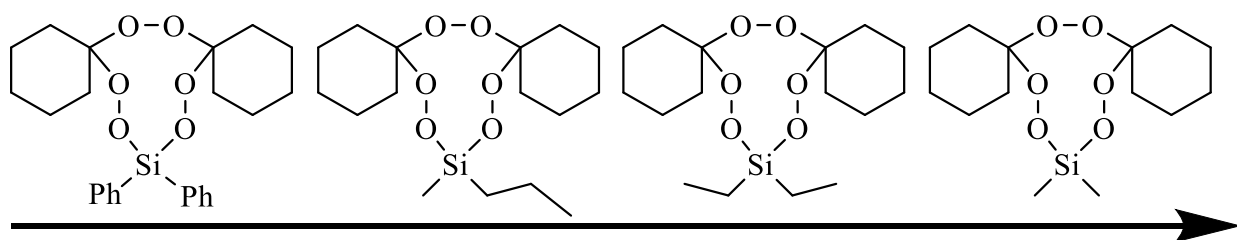


Рисунок 3.14. Активность исследуемых пероксидов в перекисной вулканизации.

Ранее уже отмечалось [75,76], что при термолизе кремнийорганических пероксидов имеет важное значение природа заместителей у атома кремния. Так силилалкилпероксиды при термическом разложении обычно демонстрируют конкуренцию гомолиза и перегруппировки, характерной большинству дисилилпероксидов. И такая конкуренция находится в зависимости от заместителей. Известно [75,76], что способность к нежелательным перегруппировкам у силилалкилпероксидов находится в последовательности заместителей при атоме кремния: фенил>пропил>этил>метил. Абсолютно такая же зависимость была косвенно подтверждена экспериментально в текущей работе. Так, пероксид с фенильными заместителями при атоме кремния (КП4) не способен инициировать вулканизацию ПДМС-б.

В отличие от КП4, КП3 уже способен выступать в роли сшивающего агента ПДМС-б при концентрациях более 5 мас. %. Несмотря на то, что КП3 жидкий и хорошо растворяется в полисилоксанах, он значительно уступает по активности КП2 и КП1 (см. таблицу 3.2). Однако, при концентрациях порядка и выше 0.15 моль/л (3 мас. %) у КП1 и КП2 наблюдается значительное уменьшение времени вулканизации смесей.

Очевидно, активность КП1 и КП2 обусловлена преимущественным термическим гомолизом с образованием свободных радикалов, где вероятность перегруппировок снижена (см. рис. 3.15).

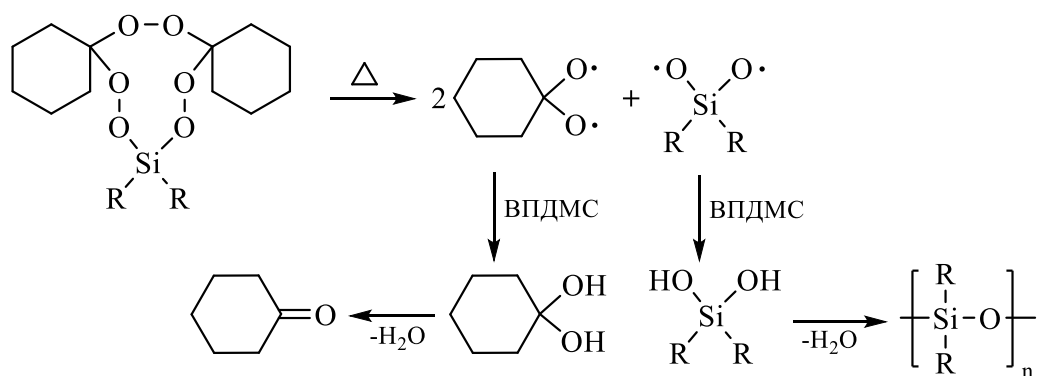


Рисунок 3.15. Гомолиз рассматриваемых кремнийорганических пероксидов.

Экспериментально показано (см. таблицу 3.2), что добавка ОГС к ПДМС-б, как и в случае с ДБП, значительно ускоряет процесс перекисной вулканизации с использованием кремнийорганических пероксидов. Такой эффект объясняется образованием образуются поперечные связи $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}\equiv$ между макромолекулами ПДМС-б и ОГС

за относительно короткий промежуток времени по механизму радикального гидросилирования (см. рис. 3.16) [83].

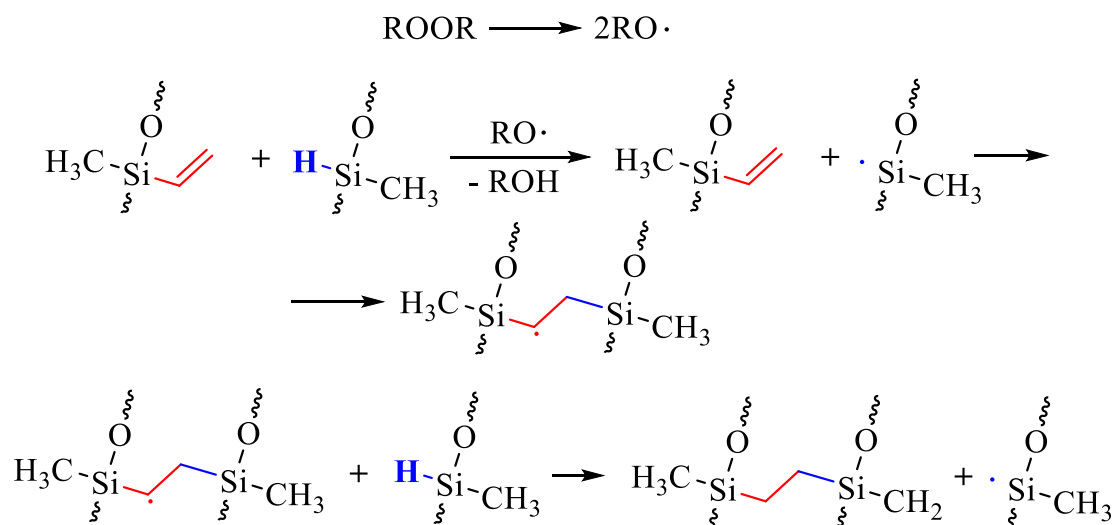


Рисунок 3.16. Механизм радикального гидросилирования [83].

Этот факт позволил получить ферроценилсодержащий вулканизат с использованием перекисной вулканизации смесей ПДМС-б и ФГС. В качестве инициатора вулканизации был выбран КП1 ввиду своей активности по сравнению с другими исследованными кремнийорганическими пероксидами и отсутствия недостатков, присущих ДБП. Смеси для вулканизации приготавливались таким образом, чтобы соотношение винильных групп к гидридным составляло 1:3. Реакции вулканизации проводились согласно методике, описанной в экспериментальной части работы.

Проводился постоянный визуальный контроль за процессом вулканизации смеси ПДМС-б и ФГС по реакции радикального гидросилирования в присутствии КП1. Параметры вулканизации показаны в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Параметры перекисной вулканизации ПДМС-б и ФГС.

Смесь для вулканизации	Концентрация КП1, % wt.	Температура, °C	$\tau_{\text{вулк}}$, мин
ПДМС-б + ФГС	1.0	110	45

Исследования показали, что наличие ферроценильных заместителей в полисилоксане позволяет снизить температуру перекисной вулканизации с применением пероксида КП1 со 150⁰С до 110⁰С. Это объясняется тем, что ферроцен катализирует разложение органических пероксидов (см. рис. 3.17).

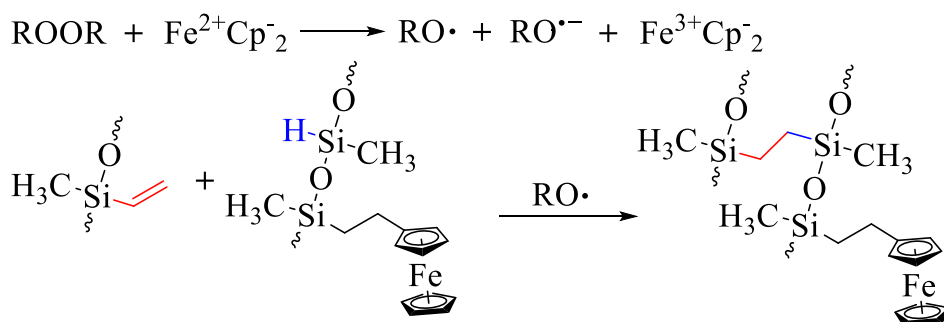


Рисунок 3.17. Получение ферроценилсодержащего силиконового вулканизата перекисной вулканизацией.

Здесь время вулканизации очень сильно зависит от многих факторов: содержания ферроценовых фрагментов в смеси, гидридных и винильных групп, а также молекулярных масс полисилоксанов.

3.4 Механические характеристики силиконовых вулканизатов

Образцы, полученные перекисной вулканизацией, были подвергнуты механическим испытаниям на сжатие и растяжение. В случае с ДБП, как и ожидаось [40,52], продукты оказались непрочными на разрыв (максимальное напряжение не более 0.05 МПа) (см. таблицу 3.5 и рис. 3.18) и обладают остаточной деформацией после сжатия (5-6 %) (см. таблицу 3.6 и рис. 3.19). С увеличением концентрации ДБП увеличивается число сшивок, продукты становятся менее эластичными и менее прочными на разрыв, а также имеют более высокие показатели напряжения при сжатии. Добавка ОГС улучшила характеристики вулканизатов при растяжении: максимальная деформация растяжения оказалась в 1.5–1.25 раза выше, чем в случае вулканизатов на основе ДБП, полученных без применения ОГС (см. таблицу 3.5 и рис. 3.18). Однако она не повлияла на характеристики сжатия: образцы обладают остаточной деформацией после сжатия 3–7.5%.

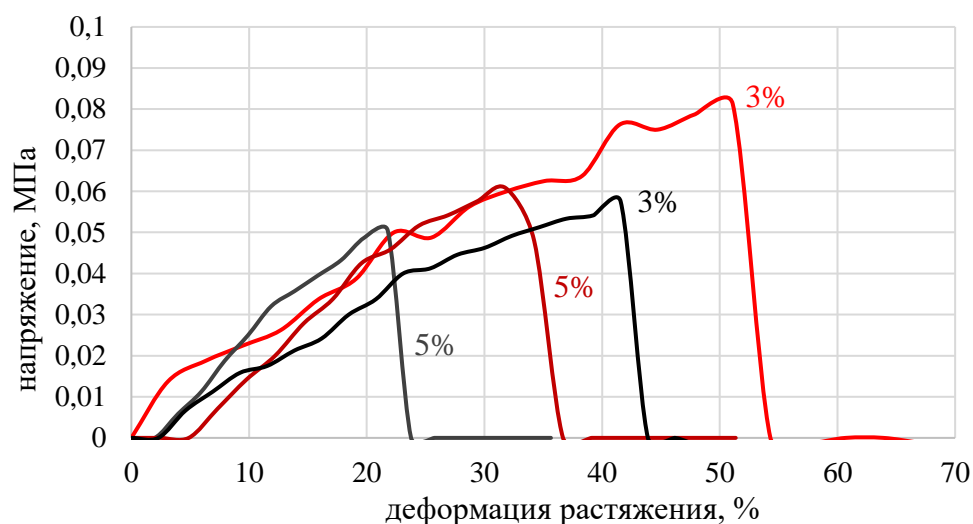


Рисунок 3.18. Диаграммы растяжения вулканизатов, полученных перекисной вулканизацией из ПДМС-б с использованием ДБП при 110 °С. Чёрным цветом выделены графики образцов без добавки ОГС, красным – с добавкой ОГС. Концентрации показаны в мас. %.

Таблица 3.5. Средние значения напряжения при разрыве вулканизатов, полученных с использованием ДБП, и их максимальная деформация растяжения.

Полисилоксан	Концентрация ДБП, мас. %	σ_{\max} , МПа	ϵ_{\max} , %	Δl , %
ПДМС-б	3	0.06	144	10
ПДМС-б	5	0.05	124	10
ПДМС-б + ОГС	3	0.08	154	5
ПДМС-б + ОГС	5	0.05	139	5

ϵ_{\max} – относительное удлинение, Δl – остаточное удлинение.

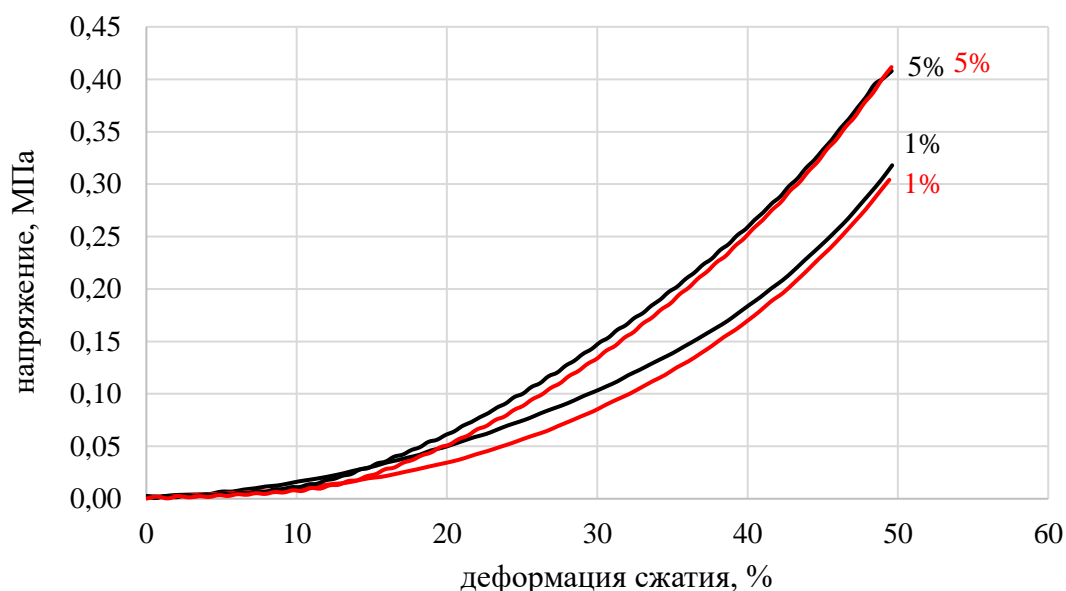


Рисунок 3.19. Диаграммы сжатия силиконовых вулканизатов, полученных перекисной вулканизацией с использованием ДБП при 110 °С. Чёрным цветом выделены графики образцов без добавки ОГС, красным – с добавкой ОГС. Концентрации показаны на диаграммах в мас. %.

Таблица 3.6. Средние значения напряжений при сжатии вулканизатов, полученных перекисной вулканизацией с использованием ДБП, и их остаточная деформация.

Полисилоксан	Концентрация ДБП, мас. %	σ при деформациях, МПа				Остаточное сжатие, %
		10%	20%	30%	40%	
ПДМС-б	1	0.02	0.05	0.11	0.19	5.3
ПДМС-б	5	0.01	0.06	0.12	0.27	6.8
ПДМС-б + ОГС	1	0.01	0.04	0.09	0.18	5.7
ПДМС-б + ОГС	5	0.01	0.05	0.14	0.26	7.4

Образцы, полученные перекисной вулканизацией с использованием КП1 и КП2, в особенности с добавкой ОГС, продемонстрировали гораздо более улучшенные механические показатели растяжения и сжатия. Вулканизаты способны растягиваться вплоть до 210 отн. % (см. рис. 3.20, 3.21, таблицу 3.7), что сравнимо с показателями вулканизатов, полученных с использованием некоторых катализаторов платиновой группы.

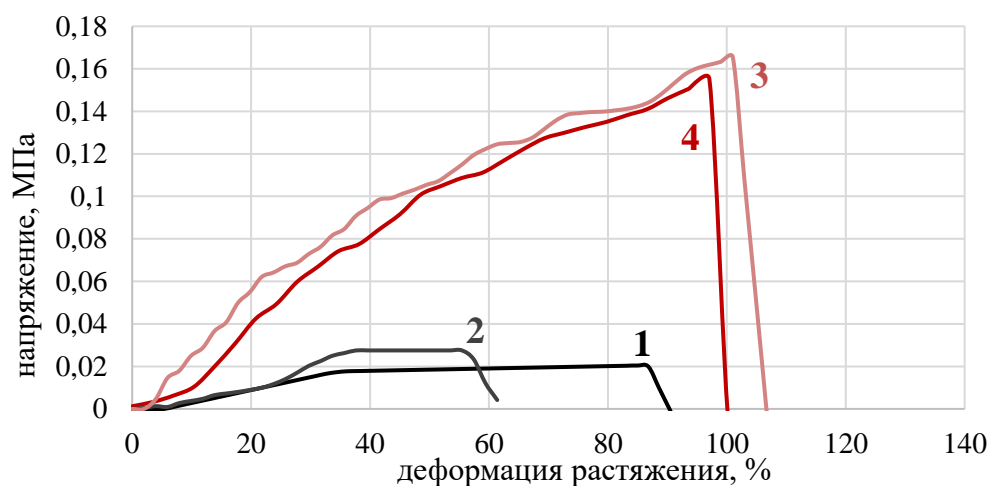


Рисунок 3.20. Диаграммы растяжения вулканизатов, полученных перекисной вулканизацией при 180^оС: 1 – ПДМС-б с использованием 5 мас.% КП1; 2 – ПДМС-б с использованием 7 мас.% КП1; 3 – смеси ПДМС-б и ОГС с использованием 5 мас.% КП1; 4 – смеси ПДМС-б и ОГС с использованием 7 мас.% КП1.

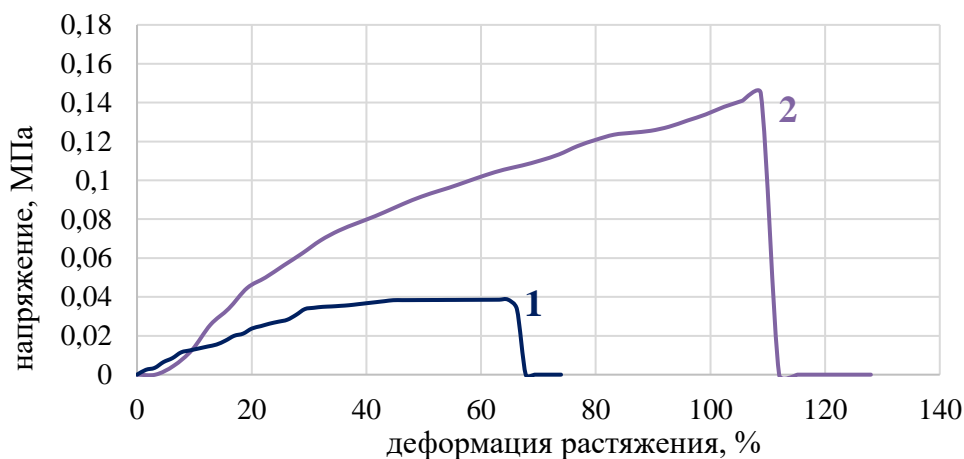


Рисунок 3.21. Диаграммы растяжения вулканизатов, полученных перекисной вулканизацией при 180 °С: 1 – ПДМС-б при 180 °С с использованием КП2 (5 мас.%); 2 – смеси ПДМС-б и ОГС при 180 °С с использованием КП2 (5 мас.%).

Таблица 3.7. Средние значения напряжения при разрыве вулканизатов, полученных с использованием ДБП, и их максимальная деформация растяжения.

Полисилоксан	Пероксид	Концентрация пероксида, мас. %	σ_{max} , МПа	ε_{max} , %	Δl , %
ПДМС-б	КП1	5	0.02	188	8
ПДМС-б	КП1	7	0.03	154	8

ПДМС-б	КП2	5	0.04	169	6
ПДМС-б + ОГС	КП1	5	0.17	203	5
ПДМС-б + ОГС	КП1	7	0.16	201	3
ПДМС-б + ОГС	КП2	5	0.15	212	3

ε_{\max} – относительное удлинение, Δl – остаточное удлинение.

Вулканизаты, полученные перекисной вулканизацией с использованием КП1 и КП2, в особенности с добавкой ОГС, практически не обладают остаточной деформацией после сжатия (см. рис. 3.22, 3.23, таблицу 3.8). Концентрации пероксидов показаны на диаграммах в мас. %.

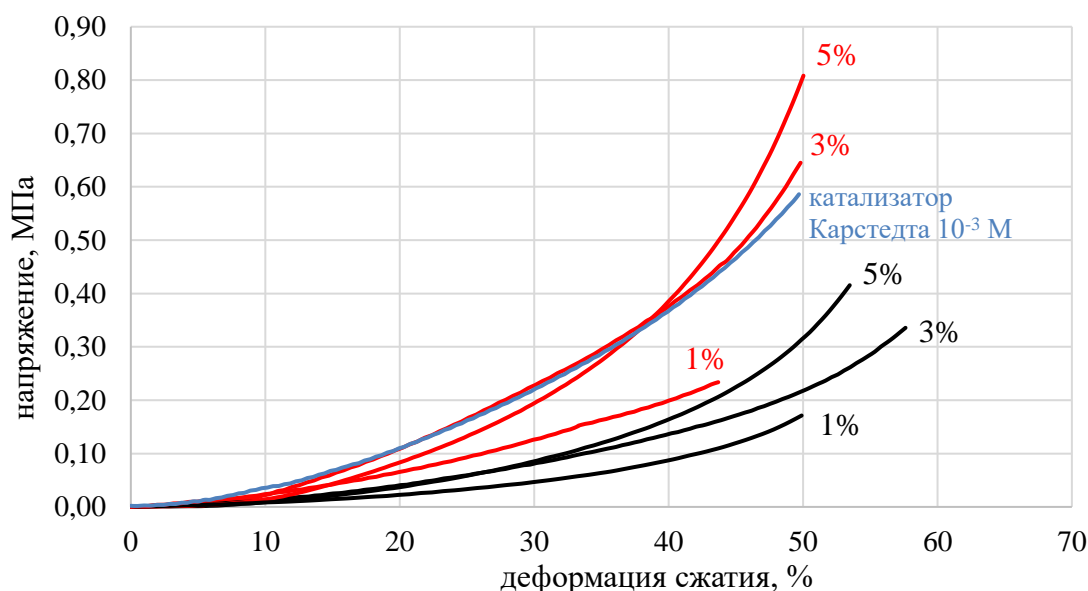


Рисунок 3.22. Диаграммы сжатия силиконовых вулканизатов, полученных перекисной вулканизацией из ПДМС-б с использованием КП1 при 180 °С. Красным цветом выделены графики образцов с добавкой ОГС. Голубая кривая – образца, полученного каталитическим гидросилированием при комнатной температуре с использованием катализатора Карстедта 10^{-3} моль/л.

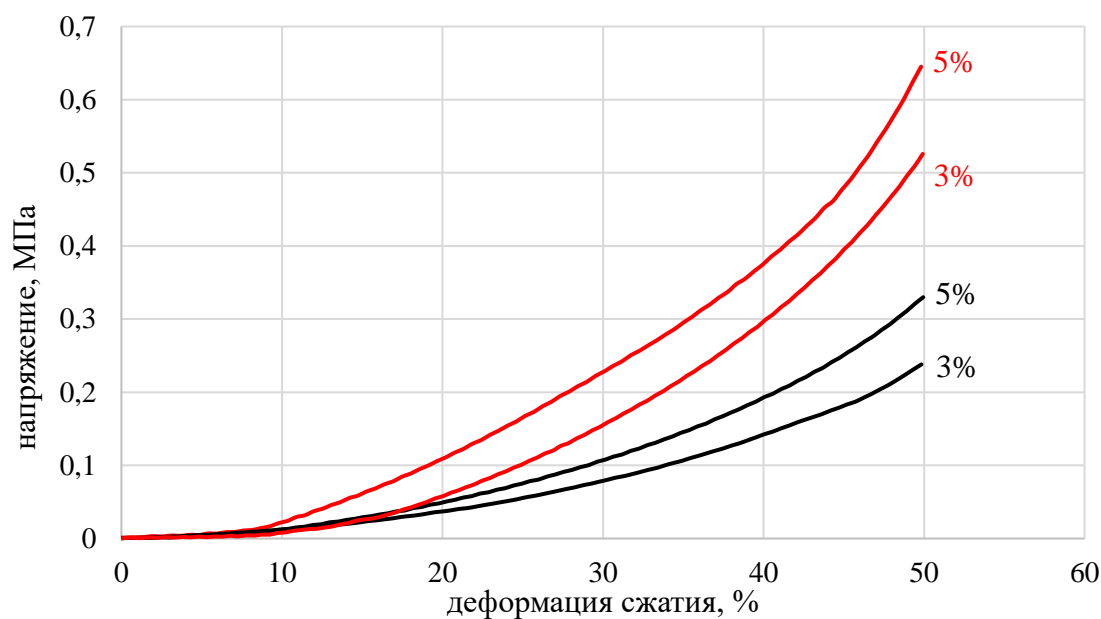


Рисунок 3.23. Диаграммы сжатия силиконовых вулканизатов, полученных перекисной вулканизацией из ПДМС-Ь с использованием КП2 при 180 °С. Красным цветом выделены графики образцов с добавкой ОГС.

Таблица 3.8. Средние значения напряжений при сжатии вулканизатов, полученных перекисной вулканизацией с использованием ДБП, и их остаточная деформация.

Полисилоксан	Пероксид	Концентрация пероксида, мас. %	σ при деформациях, МПа				Остаточное сжатие, %
			10%	20%	30%	40%	
ПДМС-Ь	КП1	1	0.01	0.02	0.05	0.09	2
ПДМС-Ь	КП1	3	0.02	0.04	0.08	0.14	1.9
ПДМС-Ь	КП1	5	0.01	0.04	0.09	0.16	2
ПДМС-Ь	КП2	3	0.01	0.04	0.08	0.14	3.7
ПДМС-Ь	КП2	5	0.01	0.05	0.11	0.19	3
ПДМС-Ь+ОГС	КП1	1	0.03	0.07	0.13	0.20	1.3
ПДМС-Ь+ОГС	КП1	3	0.03	0.11	0.23	0.39	0
ПДМС-Ь+ОГС	КП1	5	0.02	0.09	0.20	0.40	1
ПДМС-Ь+ОГС	КП2	3	0.08	0.06	0.16	0.30	0
ПДМС-Ь+ОГС	КП2	5	0.02	0.11	0.23	0.39	0.8

3.5 Механические характеристики ферроценилсодержащих силиконовых вулканизатов

Ферроценилсодержащие вулканизаты были подвергнуты механическим испытаниям на сжатие (см. рис. 3.24, см. рис. 3.25, таблицу 3.9) и растяжение (см. рис. 3.26, таблицу 3.10). У ферроценилсодержащих силиконовых вулканизатов наблюдается ожидаемый эффект увеличения показателей напряжения при сжатии, а механические характеристики при растяжении аналогичны не содержащему ферроценильных фрагментов образцу, полученному каталитическим гидросилированием с использованием катализатора Карstedта 10^{-3} моль/л.

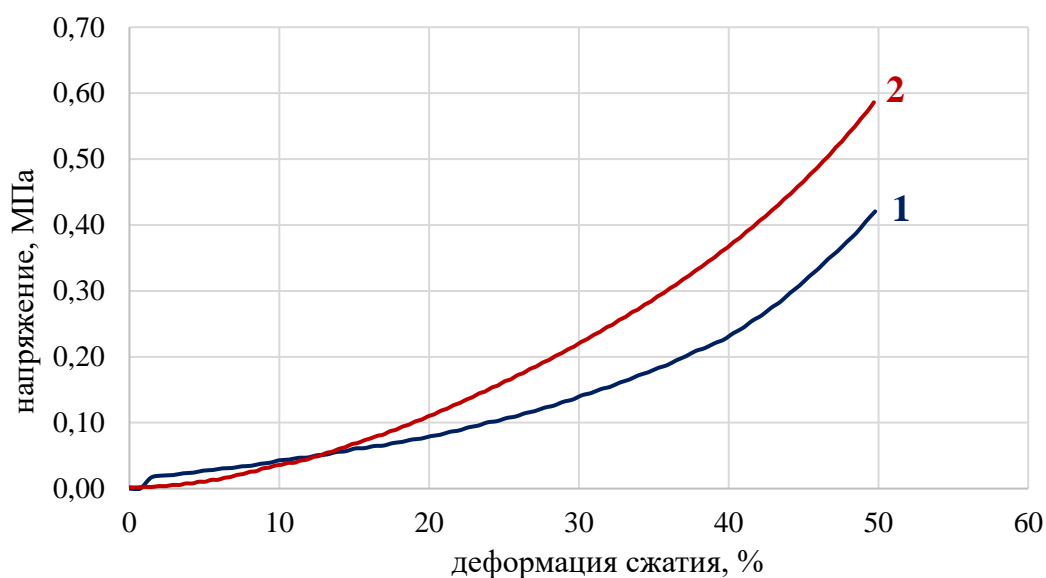


Рисунок 3.24. Диаграммы сжатия силиконовых вулканизатов: 1 – полученного каталитическим гидросилированием из ОГС и ПДМС-в с использованием катализатора Карstedта 10^{-3} моль/л; 2 – ферроценилсодержащего, полученного каталитическим гидросилированием из ФГС и ПДМС-в с использованием катализатора Карstedта 10^{-3} моль/л.

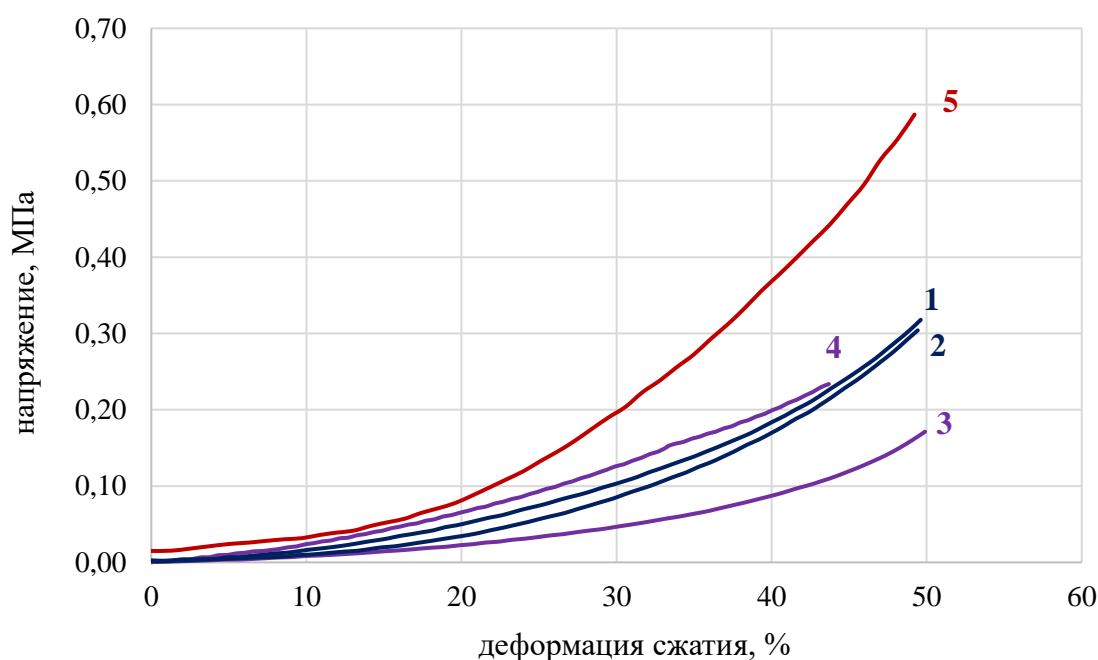


Рисунок 3.25. Диаграммы сжатия силиконовых вулканизатов, полученных перекисной вулканизацией (концентрация пероксида 1 мас.%): 1 – из ПДМС-б с использованием ДБП; 2 – из ОГС и ПДМС-б с использованием ДБП; 3 – из ПДМС-б с использованием КП1; 4 – из ОГС и ПДМС-б с использованием КП1; 5 – ферроценилсодержащего вулканизата, полученного из ФГС и ПДМС-б с использованием КП1.

Таблица 3.9. Напряжения при сжатии ферроценилсодержащих силиконовых вулканизатов, полученных из смеси ПДМС-б и ФГС, и их остаточная деформация.

Полисилоксан	Сшивающий агент	Концентрация	σ при деформациях, МПа				Остаточное сжатие, %
			10%	20%	30%	40%	
ПДМС-б + ФГС	КП1	1 мас.%	0.04	0.09	0.20	0.38	0
ПДМС-б + ОГС	КП1	1 мас.%	0.03	0.07	0.13	0.20	1.3
ПДМС-б + ФГС	Катализатор Карstedта	10 ⁻³ М	0.04	0.11	0.22	0.38	0
ПДМС-б + ОГС	Катализатор Карstedта	10 ⁻³ М	0.04	0.08	0.15	0.25	1

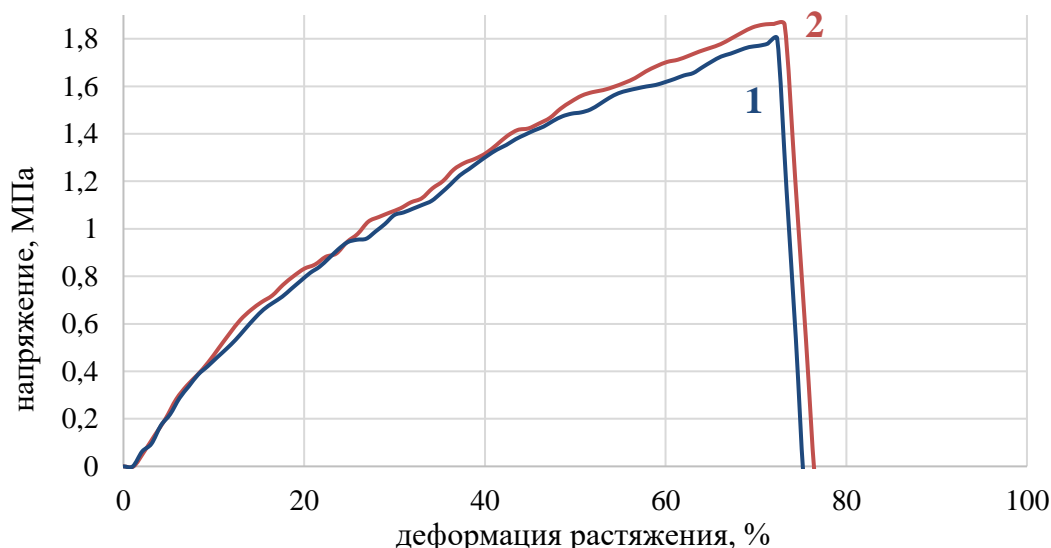


Рисунок 3.26. Диаграммы сжатия силиконовых вулканизатов: 1 – полученного каталитическим гидросилированием из ОГС и ПДМС-б с использованием катализатора Карstedта 10^{-5} моль/л; 2 – полученного каталитическим гидросилированием из ФГС и ПДМС-б с использованием катализатора Карstedта 10^{-5} моль/л.

Таблица 3.10. Напряжения при разрыве силиконовых вулканизатов, полученных каталитическим гидросилированием с использованием катализатора Карstedта 10^{-5} моль/л, и их максимальная деформация растяжения.

Вулканизат	σ_{\max} , МПа	ϵ_{\max} , %	Δl , %
ПДМС-б + ОГС	1.83	172	10
ПДМС-б + ФГС	1.86	173	8

ϵ_{\max} – относительное удлинение, Δl – остаточное удлинение.

3.6 Термические характеристики силиконовых вулканизатов

Термические характеристики были изучены с помощью метода ТГА. Механизм термической деградации силоксановых вулканизатов подробно описан в литературных источниках [87–89].

Температура начала разложения силоксановых вулканизатов, полученных перекисной вулканизацией ПДМС-б с помощью пероксида КРП при разных концентрациях и с добавкой ОГС или без неё, не изменяется и лежит в пределах 250–300 °С. Однако

добавка ОГС влияет на скорость разложения вулканизата таким образом, что температура конца разложения повышается в среднем на 50 °С (см. рис. 3.27). Добавка ОГС же увеличивает остаточную массу вулканизата на 5–10%. Соответственно, остаточные массы вулканизатов составляют от 25±5% до 35±5% при 800 °С.

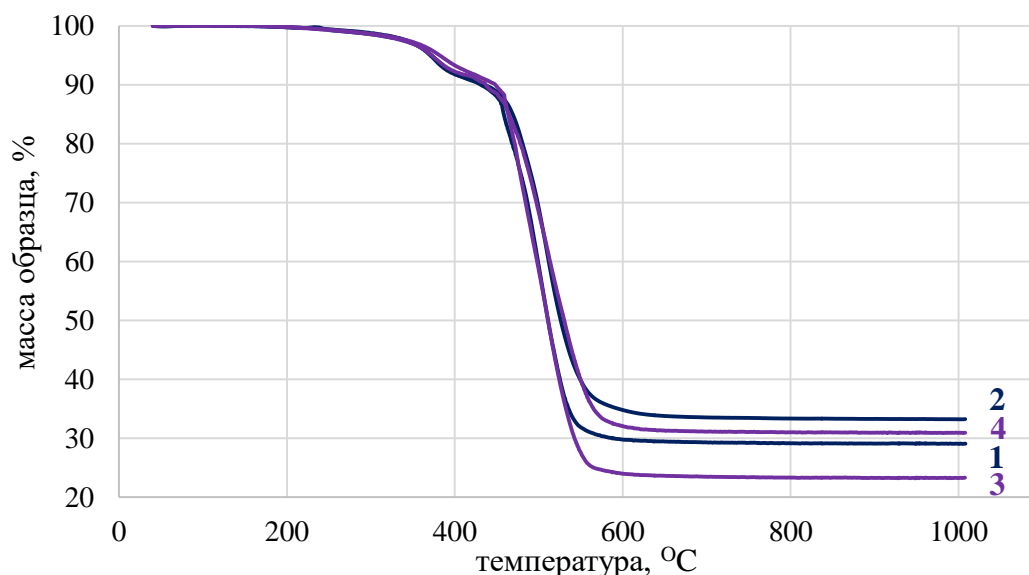


Рисунок 3.27. Влияние концентрации пероксида КП1 и добавки ОГС на термическую деградацию вулканизатов на воздухе, полученных перекисной вулканизацией: 1 – ПДМС-б с использованием 0.15 моль/л КП1; 2 – смеси ПДМС-б и ОГС с использованием 0.15 моль/л КП1; 3 – ПДМС-б с использованием 0.03 моль/л КП1; 4 – смеси ПДМС-б и ОГС с использованием 0.03 моль/л КП1.

Аналогичным образом температура начала разложения силоксановых вулканизатов, полученных с помощью ДБП с добавкой ОГС или без неё лежит в пределах 250–300 °С (см. рис. 3.28). Остаточные массы вулканизатов при 800 °С составляют 25±5% от начальной массы. В этом случае добавление ОГС никак не сказывается на термических свойствах продукта, что доказывает неселективность ДБП в реакциях вулканизации полисилоксанов.

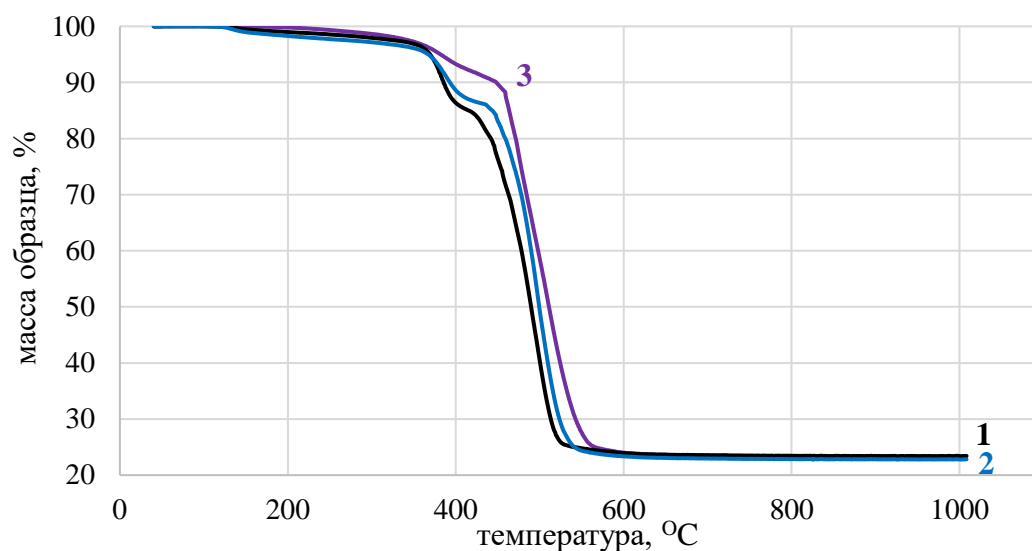


Рисунок 3.28. Термическая деградация вулканизатов на воздухе, полученных перекисной вулканизацией ПДМС-в с использованием 0.03 моль/л: 1 – ДБП без добавки ОГС; 2 – ДБП с добавкой ОГС; 3 – КП1 без добавки ОГС (для сравнения).

Ферроценилсодержащие силиконовые вулканизаты начинают разлагаться при температурах 250–300 °C (см. рис. 3.29).

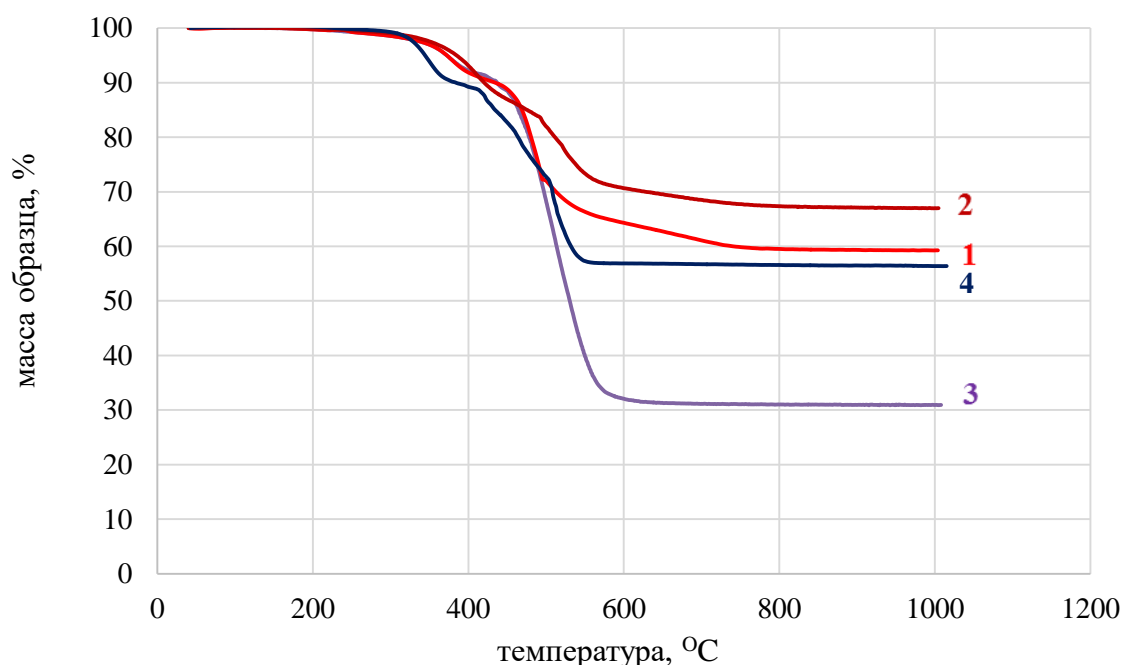


Рисунок 3.29. Термическая деградация ферроценилсодержащих вулканизатов на воздухе, полученных: 1 – перекисной вулканизацией смеси ПДМС-в и ФГС с использованием 0.03 моль/л КП1; 2 – каталитическим гидросилированием смеси ПДМС-в и ФГС с использованием 10^{-5} моль/л катализатора Карстедта; 3 – перекисной

вулканизацией смеси ПДМС-б и ОГС с использованием 0.03 моль/л КП1 (для сравнения); 4 – каталитическим гидросилированием смеси ПДМС-б и ФГС с использованием 10^{-5} моль/л катализатора Карстедта (для сравнения).

В случае с вулканизатами, полученными перекисной вулканизацией с использованием 0.03 моль/л КП1, при температуре 800 °С остаточная масса вдвое больше и составляет $60 \pm 5\%$ от начальной массы (см. рис. 3.29 и см. таблицу 3.11). Остаточная масса ферроценилсодержащих вулканизатов, полученных каталитическим гидросилированием с использованием 10^{-5} моль/л катализатора Карстедта, составляет $67 \pm 5\%$. В их случае скорость разложения заметно ниже, а температура окончания процесса потери массы находится в пределах 700–800 °С, что значительно выше, чем в случае неферроценилсодержащих вулканизатов (550–600 °С).

Таблица 3.11. Остаточная масса вулканизатов при 800 °С.

Вулканизат	Сшивающий агент	Концентрация сшивающего агента, моль/л	Остаточная масса вулканизата при 800 °С, %
ПДМС-б + ОГС	КП1	0.03	30 ± 5
ПДМС-б + ФГС	КП1	0.03	60 ± 5
ПДМС-б + ОГС	катализатор Карстедта	10^{-5}	55 ± 5
ПДМС-б + ФГС	катализатор Карстедта	10^{-5}	67 ± 5

Таким образом, введение ферроценильных фрагментов в полисилоксан способствует увеличению остаточной массы вулканизата при температурах выше 600 °С: почти вдвое в случае с перекисной вулканизацией (с применением КП1) и в 1.2 раза в случае с каталитическим гидросилированием (с применением катализатора Карстедта). Такой эффект свидетельствует о влиянии ферроценильных групп на скорость процесса термоокисления вулканизата и на его остаточную массу.

Основные результаты и выводы

1. Проведены реакции радикальной сополимеризации винилферроцена, 1-изопропенил-1'-[пиридин-2-ил]ферроцена, 1-изопропенил-1'-[акридин-9-ил]ферроцена) и α, ω -ди(тривинилсилокси)полидиметилсилоксана с использованием в качестве инициатора азобисизобутиронитрила при 70 °С. Проведены реакции каталитического гидросилирования между винилферроценом и его азинильными производными и α, ω -ди(триметилсилокси)полиметилгидросилоксаном с использованием *цис*-дихлородифенилацетонитрилплатины (II) в качестве катализатора при 30°С. Показано, что оптимальным способом получения ферроценилсодержащих полисилоксанов является каталитическое гидросилирование, выходы продуктов составляют 90% в случае винилферроцена и 70% в случае 1-изопропенил-1'-[пиридин-2-ил]ферроцена и 1-изопропенил-1'-[акридин-9-ил]ферроцена).
2. Получены вулканизаты на основе ферроценилсодержащих полисилоксанов по реакции каталитического гидросилирования смеси α, ω -ди(тривинилсилокси)полидиметилсилоксана и ферроценилсодержащего полиметилгидросилоксана с использованием катализатора Карстедта (10^{-3} и 10^{-5} моль/л) при комнатной температуре.
3. Получены вулканизаты на основе ферроценилсодержащих полисилоксанов методом перекисной вулканизации смеси α, ω -ди(тривинилсилокси)полидиметилсилоксана и ферроценилсодержащего полиметилгидросилоксана с использованием 17,17-диметил-7,8,15,16,18,19-гексаокса-17-силадиспиро[5.2.5⁹.5⁶]нонадекана в качестве инициатора вулканизации при 110°С (концентрация 1 мас.%).
4. Показано, что кремнийорганические пероксиды являются винил-селективными и способны сшивать только полисилоксаны, содержащие винильные группы, при концентрациях 1-7 мас.% и температурах в диапазоне (150-180)°С. Активность пероксидов падает в ряду заместителей при атоме кремния: метил>этил>*n*-пропил>фенил.
5. Вулканизаты на основе ферроценилсодержащих полисилоксанов имеют более высокие показатели напряжения при сжатии по сравнению с аналогичными неферроценилсодержащими образцами: 0.38 МПа вместо 0.25 МПа при деформации сжатия 40%. Ферроценилсодержащие силиконовые вулканизаты не обладают остаточной деформацией сжатия.

6. Вулканизаты на основе ферроценилсодержащих полисилоксанов (полученные каталитическим гидросилированием и перекисной вулканизацией) более стабильны при нагревании (остаточная масса при 700^oC равна 60-70%) по сравнению с образцами, не содержащими ферроценовые фрагменты в своей структуре.

Благодарности

Выражаю благодарность за помощь в подготовке работы руководителю моей работы д.х.н., проф. Р.М. Исламовой, а также сотруднику кафедры химии высокомолекулярных соединений Бревнову О.Н. за предоставление возможности работы на универсальной испытательной машине с целью анализа механических характеристик образцов, ресурсному центру «Магнитно-резонансные методы исследования» за предоставление ЯМР-спектров различных соединений, ресурсному центру «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» за проведённые термогравиметрические анализы, ФГУП «НИИСК» за предоставленные образцы полисилоксанов и лаборатории А.О. Терентьева ИОХ РАН, Москва за синтезированные кремнийорганические пероксиды.

Список цитированной литературы

1. Moretto H., Schulze M., Wagner G. Silicones // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. P. 2–22.
2. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. Большой справочник резинщика. Часть 1. “Каучуки и ингредиенты” / ed. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. Москва: ООО “Издательский центр ”Техинформ“ Международной академии информатизации,” 2012. 334-339 p.
3. Yilgor E., Yilgor I. Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications // Prog. Polym. Sci. 2014. Vol. 39, № 6. P. 1165–1195.
4. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. Кремнийорганические соединения, их получение, свойства и применение. Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. 274-275, 358-385 p.
5. Gunatillake P.A. et al. Designing biostable polyurethane elastomers for biomedical implants // Aust. J. Chem. 2003. Vol. 56, № 6. P. 545–557.
6. Ekin A. et al. Synthesis, formulation, and characterization of siloxane-polyurethane coatings for underwater marine applications using combinatorial high-throughput experimentation // J. Coatings Technol. Res. 2007. Vol. 4, № 4. P. 435–451.
7. Yilgor E., Sinmazcelik T., Yilgor I. Modification of polyolefins with silicone copolymers. II. Thermal, mechanical, and tribological behavior of PP and HDPE blended with silicone copolymers // J. Appl. Polym. Sci. 2002. Vol. 84, № 3. P. 535–540.
8. Yilgor I., Yilgor E., Suzer S. Modification of polyolefins with silicone copolymers. I. Processing behavior and surface characterization of PP and HDPE blended with silicone copolymers // J. Appl. Polym. Sci. 2002. Vol. 83, № 8. P. 1625–1634.
9. Yilgör E., Yilgör I., Süzer S. Surface properties of polyamides modified with reactive polydimethylsiloxane oligomers and copolymers // Polymer (Guildf). 2003. Vol. 44, № 24. P. 7271–7279.
10. Jiang X. et al. New fluorinated siloxane-imide block copolymer membranes for application in organophilic pervaporation // Desalination. Elsevier B.V., 2011. Vol. 265, № 1–3. P. 74–80.
11. Ghosh A. et al. Synthesis, characterization and gas transport properties of new

- poly(imide siloxane) copolymers from 4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride) // *J. Memb. Sci.* Elsevier B.V., 2010. Vol. 364, № 1–2. P. 211–218.
12. Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K. Cylindrical molecular brushes: Synthesis, characterization, and properties // *Prog. Polym. Sci.* 2008. Vol. 33, № 7. P. 759–785.
 13. Chauhan B.P.S. et al. New Avenues, New Outcomes: Nanoparticle Catalysis for Polymer Makeovers // *Silicon Based Polymers*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2008. № 2016. P. 3–18.
 14. Chauhan B.P.S., Rathore J.S. Regioselective synthesis of multifunctional hybrid polysiloxanes achieved by Pt-nanocluster catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, № 16. P. 5790–5791.
 15. Peng X., Pan Q., Lu X. Regioselective catalyzed modification of poly(methylhydro)siloxane using RuRh and RuPt bimetallic dendrimer-encapsulated nanoparticles // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. Vol. 122, № 1. P. 334–341.
 16. Inagaki T. et al. Syntheses and electrochemical properties of siloxane polymers containing ferrocene and dimethylferrocene // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989. Vol. 16, № 16. P. 1181–1183.
 17. Moran M. et al. Ferrocenyl substituted octakis(dimethylsiloxy)octasilsesquioxanes: a new class of supramolecular organometallic compounds. Synthesis, characterization, and electrochemistry // *Organometallics*. 1993. Vol. 12, № 11. P. 4327–4333.
 18. Martínez-Montero I. et al. Thiol-ene chemistry of vinylferrocene: A simple and versatile access route to novel electroactive sulfur- and ferrocene-containing model compounds and polysiloxanes // *Macromolecules*. 2014. Vol. 47, № 4. P. 1301–1315.
 19. Kadkin O.N., Galyametdinov Y.G. Ferrocene-containing liquid crystals // *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*. 2012. Vol. 81, № 8. P. 675–699.
 20. Cazacu M. et al. New ferrocene-containing structures: Poly(silyl ester)s // *J. Organomet. Chem.* 2006. Vol. 691, № 17. P. 3700–3707.
 21. Noh S.K. et al. Investigation of the polymerization behavior of polysiloxane-bridged dinuclear zirconocenes as model compounds for a heterogenized metallocene at the silica surface // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1997. Vol. 35, № 17. P. 3717–3728.

22. Noh S.K. et al. Syntheses of Polysiloxane-Bridged Dinuclear Metallocenes and Their Catalytic Activities // Bull. Korean Chem. Soc. 1997. Vol. 18, № 6. P. 618–622.
23. Cazacu M. et al. New organometallic polymers by polycondensation of ferrocene and siloxane derivatives // Macromolecules. 2006. Vol. 39, № 11. P. 3786–3793.
24. Togni A., Hayashi T. Ferrocenes / ed. Togni A., Hayashi T. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio: VCH, 1995. 497-527 p.
25. Pittman C.U., Grube P.L. Organometallic Polymers. XII. The solution copolymerization of vinylferrocene with maleic anhydride // Polym. Lett. 1971. Vol. 9. P. 191–194.
26. Shi R. et al. Synthesis of vinylferrocene and the ligand-exchange reaction between its copolymer and carbon nanotubes // Front. Chem. Sci. Eng. 2014. Vol. 8, № 2. P. 171–178.
27. Pittman C.U., Grube P.L. Organometallic Polymers. XIV. Copolymerization of Vinylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl and Vinylferrocene with N-Vinyl-2-Pyrrolidone. // J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap. 1971. Vol. 9. P. 3175–3186.
28. Pittman, JR. C.U., Grube P.L. Copolymerization of Vinylferrocene and N-Vinylcarbazole . Conductivity Studies of the Trinitrofluorenone and Mixed-Valence [Fe (II), Fe (III)] Complexes of These Copolymers // J. Appl. Polym. Sci. 1974. Vol. 18. P. 2269–2278.
29. Şenel M., Abasiyanik M.F. Construction of a novel glucose biosensor based on covalent immobilization of glucose oxidase on Poly(glycidyl methacrylate-co-vinylferrocene) // Electroanalysis. 2010. Vol. 22, № 15. P. 1765–1771.
30. Himuro Y., Takai M., Ishihara K. Poly(vinylferrocene-co-2-hydroxyethyl methacrylate) mediator as immobilized enzyme membrane for the fabrication of amperometric glucose sensor // Sensors Actuators, B Chem. 2009. Vol. 136, № 1. P. 122–127.
31. Ritter H. et al. Free radical homopolymerization of a vinylferrocene/cyclodextrin complex in water // Beilstein J. Org. Chem. 2010. Vol. 6. P. 2–6.
32. Lai J.C. et al. Free-radical homopolymerization and copolymerization of Vinylferrocene // J. Polym. Sci. Part A-1. 1971. Vol. 9. P. 651–662.
33. Yeonjoon K., Park N. Process for producing polyvinylmetallocene, and polyvinylmetallocene compound obtained therefrom: pat. WO2016097128 (A1) USA.

- 2016.
34. Schmidt B.V.K.J. et al. Individually Addressable Thermo- and Redox- Responsive Block Copolymers by Combining Anionic Polymerization and RAFT Protocols // *Macromol. Rapid Commun.* 2014. Vol. 35. P. 708–714.
 35. Alonso B. et al. Functionalization via hydrosilylation of linear and cyclic siloxanes with appendent first generation dendrons containing electronically communicated ferrocenyl units // *J. Organomet. Chem.* 2001. Vol. 637–639. P. 642–652.
 36. Herrero M. et al. Ferrocenyl dendrimers based on octasilsesquioxane cores // *Organometallics*. 2012. Vol. 31, № 17. P. 6344–6350.
 37. Boudjouk P., AL-Badri Z.M.H., Chauhan B.P.S. Dehydrogenative coupling as an efficient route to ferrocene functionalized siloxanes // *J. Organomet. Chem.* 2004. Vol. 689, № 21. P. 3468–3471.
 38. Cole M.A., Bowman C.N. Evaluation of thiol-ene click chemistry in functionalized polysiloxanes // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2013. Vol. 51, № 8. P. 1749–1757.
 39. Marciniec B. *Hydrosilylation* // Springer Science / ed. Marciniec B. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009. Vol. 1. 408 p.
 40. Шетц М. Силиконовый каучук. Прага: Издательство “Химия,” 1975. 39-47 p.
 41. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. Большой справочник резинщика. Часть 2. “Резины и резинотехнические изделия” / ed. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. Москва: ООО “Издательский центр ”Техинформ“ Международной академии информатизации,” 2012. 40-52 p.
 42. Гофман В. Вулканизация и вулканизирующие агенты / ed. Поддубный И.Я. Леверкузен: Издательство “Химия,” 1968. 249-261, 263-270 p.
 43. Klein D.K. (DE), Knott D.W. (DE), Windbiel D. (DE). Synergistic catalyst system and method for carrying out hydrosilylation reactions: pat. EP20000102814 USA. Europe, 2004.
 44. Kownacki I. et al. Catalytic activity of iridium siloxide complexes in cross-linking of silicones by hydrosilylation // *Appl. Catal. A Gen.* 2007. Vol. 317, № 1. P. 53–57.
 45. Xue M. et al. Effect of triarylphosphane ligands on the rhodium-catalyzed hydrosilylation of alkene // *Appl. Organomet. Chem.* 2014. Vol. 28, № 2. P. 120–126.
 46. Troegel D., Stohrer J. Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view // *Coord. Chem.*

- Rev. Elsevier B.V., 2011. Vol. 255, № 13–14. P. 1440–1459.
47. Marciniak B. et al. Hydrosilylation cross-linking of silicon fluids by a novel class of iron(0) catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 486, № 0. P. 230–238.
 48. Esteves A.C.C. et al. Influence of cross-linker concentration on the cross-linking of PDMS and the network structures formed // *Polymer (Guildf)*. Elsevier Ltd, 2009. Vol. 50, № 16. P. 3955–3966.
 49. Остроумовский И.И. No Title // *Журнал Русского Физико-Химического Общества*. 1915. Vol. 47. P. 1467.
 50. Wright J.G.E., Oliver C.S. Dimethyl silicone elastomers and method of preparing the same: pat. 2448565 USA. USA, 1948.
 51. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. *Общая технология резины*. 4th ed. Москва: Издательство “Химия,” 1978. 109-115 p.
 52. Dunham M.L., Bailey D.L., Mixer R.Y. New Curing System for Silicone Rubber // *Ind. Eng. Chem.* 1957. Vol. 49, № 9. P. 1373–1376.
 53. Ziemelis M.J., Saam J.C. Sequence distribution in poly(dimethylsiloxane-co-methylvinylsiloxanes) // *Macromolecules*. 1989. Vol. 22, № 5. P. 2111–2116.
 54. Laur D.T., Kehl P. Fast curing liquid silicone rubbers: pat. US 2006/0205908 A1 USA. 2006.
 55. Bailey D.L., Black W.T., Dunham M.L. Alky peroxide heat-cured organopolysiloxane elastomers: pat. 3183205 USA. USA, 1965.
 56. Sanchez J., Myers T.N. Peroxides and Peroxide Compounds, *Organic Peroxides* // *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* 2001. P. 1–85.
 57. Warrick E.L. Vulkanisierbare Masse: pat. 937256 USA. Germany, 1955.
 58. Hayes R.A. Cure of elastomers containing alkyl alkacrylates: pat. 3078260 USA. USA, 1963.
 59. Konkle G.M. Low compression set siloxane rubbers: pat. 2684957 USA. USA, 1954.
 60. Patai S., Adam W., et al. *The Chemistry Of Peroxides, Volume 1* / ed. Patai S. Jerusalem: John Wiley & Sons Ltd., 1983.
 61. Hiatt R., Rahimi P.M. Electrocyclic versus homolytic decompositions of peroxides: Solvent and phase effects // *Int. J. Chem. Kinet.* 1978. Vol. 10, № 2. P. 185–195.
 62. Reid J.B., Muianga C. V. *Organic Peroxides* // *Patty's Toxicology*. Hoboken, NJ, USA:

- John Wiley & Sons, Inc., 2012. Vol. 4. P. 529–594.
63. Chatterjee T. et al. Novel thermoplastic vulcanizates (TPVs) based on silicone rubber and polyamide exploring peroxide cross-linking // *Express Polym. Lett.* 2014. Vol. 8, № 4. P. 220–231.
 64. Bailey D.L., Black T.W., Dunham M.L. Verfahren zur Herstellung von Silikonelastomeren unter Formgebung: pat. 1012069 USA. Germany, 1955.
 65. Niwa T., Hirai Y. Process of crosslinking silicone rubber: pat. 4758647 USA. Japan, 1988.
 66. Davis J.J., Miller J.G. Photolysis of tert-butyl peroxy laurate // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99, № 1. P. 245–245.
 67. Allen N.S. et al. Photochemistry and photopolymerization activity of perester derivatives of benzophenone // *J. Appl. Polym. Sci.* 1991. Vol. 42, № 5. P. 1169–1178.
 68. Виленская М.Р. et al. Ацетиленовые кремнийорганические перекиси в качестве отвердителей этиленпропиленгликолевых полиэфирных смол и способ их получения. СССР: Львовский Ордена Ленина политехнический институт, 1978.
 69. Jenkner H. Organo-silicon peroxides and their preparation: pat. 2997497 USA. Germany, 1961. P. 4–7.
 70. Bock L.A., Reidar H. t-Octyl silicon peroxides and their use for crosslinking polyethylenes: pat. 9070 USA. Europe, 1981.
 71. Rappoport Z., Adam W., et al. *The Chemistry Of Peroxides, Volume 2* / ed. Rappoport Z. Jerusalem: John Wiley & Sons Ltd., 2006. 776-821 p.
 72. Фомин В.А. et al. Клеевая композиция на основе кремнийорганической перекиси: pat. 729230 USA. СССР, 1980.
 73. Terent'ev A.O. et al. Synthesis of Cyclic Peroxides Containing the Si-gem-bisperoxide Peroxides // *Tetrahedron*. 2008. P. 3169–3174.
 74. Arzumanyan A. V. et al. Six Peroxide Groups in One Molecule - Synthesis of Nine-Membered Bicyclic Silyl Peroxides // *European J. Org. Chem.* 2014. Vol. 2014, № 31. P. 6877–6883.
 75. Davies A.G. Organosilicon peroxides: radicals and rearrangements // *Tetrahedron*. 2007. Vol. 63, № 42. P. 10385–10405.
 76. Brandes D., Blaschette A. Organoelementperoxide von elementen der 4. Hauptgruppe // *J. Organomet. Chem.* 1974. Vol. 78, № 1. P. 1–48.

77. Halle R., Bock L.A. Cyclic silyl peroxides: pat. 6136 USA. Europe, 1980.
78. Fan Y.L., Greggshaw R. Coupling solid substrates using silyl peroxide compounds: pat. 3856606 USA. USA, 1974.
79. Plueddemann E.P. Organosilyl Peroxides: pat. 2963501 USA. USA, 1960.
80. Bluestein B.A. Diorganopolysiloxanes of low volatility chain-stopped with tertiary alkyl peroxy group: pat. 2970982 USA. USA, 1961.
81. Хорошавина Ю.В., Николаев Г.А. Кремнийорганические гидроперекиси в силоксановых каучуках // Каучук и резина. 2012. Vol. 3. P. 32–33.
82. Еремина Л.К. et al. Резиновая смесь на основе силоксанового каучука: pat. 507605 USA. СССР, 1976.
83. Лисичкин Г.В. et al. Химия привитых поверхностных соединений / ed. Лисичкин Г.В. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 71 p.
84. Arimoto F.S., Haven Jr. A.C. Derivatives of dicyclopentadienyliron // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77, № 23. P. 6295–6297.
85. Kownacki I. et al. Tris(triorganosilyl)phosphites—New ligands controlling catalytic activity of Pt(0) complex in curing of silicone rubber // Appl. Catal. A Gen. 2010. Vol. 380, № 1–2. P. 105–112.
86. Исламова Р.М. et al. Ферроцен- и азотсодержащие иницирующие системы для комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата // Вестник Башкирского университета. 2008. Vol. 13, № 2. P. 261–264.
87. Delebecq E. et al. Looking over Liquid Silicone Rubbers: (2) Mechanical Properties vs Network Topology // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. Vol. 4, № 7. P. 3353–3363.
88. Hamdani S. et al. Flame retardancy of silicone-based materials // Polym. Degrad. Stab. Elsevier Ltd, 2009. Vol. 94, № 4. P. 465–495.
89. Delebecq E. et al. High Residue Contents Indebted by Platinum and Silica Synergistic Action during the Pyrolysis of Silicone Formulations // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. Vol. 3, № 3. P. 869–880.